

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Filip Turk**

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentori:

Doc.dr.sc. Ivan Stojanović

Student:

Filip Turk

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru doc.dr.sc. Ivanu Stojanoviću na bezbroj savjeta prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i djevojci Kristini na bezuvjetnoj podršci tijekom studiranja.

Filip Turk



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala te mehatronika i robotika

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| Sveučilište u Zagrebu               |        |
| Fakultet strojarstva i brodogradnje |        |
| Datum: 30. 11. 2017                 | Prilog |
| Klasa: 602-04/17-6/4                |        |
| Ur. broj: 15-1705-17-437            |        |

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: Filip Turk

Mat. br.: 0035186848

Naslov rada na hrvatskom jeziku: Visokoučinkoviti vodorazrjeđivi premazi

Naslov rada na engleskom jeziku: High Performance Waterborne Coatings

Opis zadatka:

Zaštitno djelovanje prevlake ovisi o vrsti prevlake, debljini, stupnju poroznosti i čvrstoći prijanjanja. U teorijskom dijelu rada potrebno je obraditi zaštitu od korozije vodorazrjeđivim premazima, njihova svojstva te prednosti i nedostatke u odnosu na otapalne premaze. Posebno obraditi trendove razvoja i mogućnosti primjene u agresivnim uvjetima eksploatacije.

U eksperimentalnom dijelu rada provesti ispitivanja korozijske postojanosti premaza u slanoj i vlažnoj komori i dati ocjenu učinkovitosti zaštite ispitanih premaza. Otpor premaza prije i nakon ispitivanja u komorama potrebno je odrediti primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Određeni otpor premaza usporediti s rezultatima dobivenim procjenom propadanja premaza sukladno normi ISO 4628. Metalografskom metodom odrediti poroznost premaza. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

28. rujna 2017.

Datum predaje rada:

30. studenog 2017.

Predviđeni datum obrane:

6., 7. i 8. prosinca 2017.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

|                                                                                                           |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| SADRŽAJ .....                                                                                             | I    |
| POPIS SLIKA .....                                                                                         | III  |
| POPIS TABLICA.....                                                                                        | V    |
| POPIS OZNAKA .....                                                                                        | VII  |
| SAŽETAK.....                                                                                              | VIII |
| SUMMARY .....                                                                                             | IX   |
| 1. UVOD.....                                                                                              | 1    |
| 2. ZAŠTITA PREVLAKAMA.....                                                                                | 2    |
| 3. ZAŠTITA PREMAZIMA.....                                                                                 | 4    |
| 3.1. Komponente premaza .....                                                                             | 4    |
| 3.1.1. Veziva .....                                                                                       | 4    |
| 3.1.2. Otapala .....                                                                                      | 10   |
| 3.1.3. Pigmenti i punila .....                                                                            | 12   |
| 3.1.4. Aditivi .....                                                                                      | 13   |
| 3.2. Odabir odgovarajućeg sustava premaza.....                                                            | 14   |
| 3.2.1. Korozivnost okoliša.....                                                                           | 14   |
| 3.2.2. Vrsta površine koju treba zaštititi.....                                                           | 16   |
| 3.2.3. Tražena trajnost sustava premaza.....                                                              | 16   |
| 3.2.4. Planiranje izvedbe zaštite.....                                                                    | 17   |
| 4. EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI PREMAZI.....                                                                     | 18   |
| 4.1. Vodorazrjedivi premazi.....                                                                          | 20   |
| 4.1.1. Vodotopljive smole.....                                                                            | 20   |
| 4.2. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza .....                                                  | 24   |
| 4.3. Smjernice za odabir vodorazrjedivih premaza.....                                                     | 26   |
| 4.4. Primjena i vrste vodorazrjedivih premaza .....                                                       | 28   |
| 5. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....                                                      | 36   |
| 5.1. Elementi strujnog kruga pri ispitivanju premaza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom..... | 37   |
| 5.2. Ekvivalentni strujni krug za premaz .....                                                            | 39   |
| 5.3. Grafički prikaz EIS rezultata.....                                                                   | 41   |
| 5.3.1. Grafički prikaz EIS rezultat Nyquistovim dijagramom .....                                          | 41   |
| 5.3.2. Grafički prikaz EIS rezultata Bodeovim dijagramom.....                                             | 44   |
| 5.4. Literaturni pregled istraživanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....                | 45   |
| 5.4.1. Ispitivanje otpora premaza elektrokemijskom imepdancijskom spektroskopijom.....                    | 45   |
| 5.4.2. Određivanje električnih strujnih krugova za tri različita premaza.....                             | 48   |
| 6. EKSPERIMENTALNI DIO RADA.....                                                                          | 50   |
| 6.1. Mjerenje debljine suhog filma premaza.....                                                           | 52   |
| 6.2. Ispitivanje sjaja premaza.....                                                                       | 54   |

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.1. Rezultati ispitivanja sjaja premaza.....                                                           | 55  |
| 6.3. Ispitivanje tvrdoće premaza olovkama .....                                                           | 57  |
| 6.4. Ispitivanje otpornosti premaza na udar .....                                                         | 59  |
| 6.5. Ispitivanje prionjivosti premaza.....                                                                | 61  |
| 6.5.1. Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza .....                                                   | 64  |
| 6.6. Ispitivanje uzoraka izloženih uvjetima slane komore .....                                            | 67  |
| 6.6.1. Priprema uzoraka .....                                                                             | 68  |
| 6.6.2. Ispitivanje širenja korozije ispod premaza do ureza .....                                          | 70  |
| 6.6.2.1. Rezultati ispitivanja .....                                                                      | 71  |
| 6.6.3. Ocjenjivanje stupnja korozije prema ASTM D 610-85 .....                                            | 75  |
| 6.6.3.1. Obrada rezultata .....                                                                           | 75  |
| 6.6.4. Ocjenjivanje stupnja mjehuranja.....                                                               | 76  |
| 6.6.5. Izračun ukupne antikorozivne efikasnosti premaza .....                                             | 78  |
| 6.7. Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori.....                                                            | 80  |
| 6.7.1. Priprema uzoraka .....                                                                             | 81  |
| 6.7.2. Ocjenjivanje mjehuranja površine .....                                                             | 82  |
| 6.8. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....                                                   | 85  |
| 6.8.1. Izbor odgovarajućeg električnog kruga.....                                                         | 88  |
| 6.8.2. Rezultati ispitivanja .....                                                                        | 91  |
| 6.8.3. Rezultati ispitivanja za uzorke iz vlažne komore.....                                              | 91  |
| 6.8.3.1. Ispitivanje otpora premaza od 0 do 168 sati .....                                                | 91  |
| 6.8.3.2. Ispitivanje otpora premaza nakon 216 i 240 sati .....                                            | 93  |
| 6.8.4. Rezultati ispitivanja premaza za slanu komoru.....                                                 | 101 |
| 6.9. Usporedba antikorozivne efikasnosti s rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije ..... | 111 |
| 6.10. Određivanje poroznosti premaza metalografskom metodom .....                                         | 112 |
| 6.11. Analiza rezultata eksperimentalnog rada .....                                                       | 114 |
| 7. ZAKLJUČAK.....                                                                                         | 115 |
| LITERATURA.....                                                                                           | 116 |
| PRILOZI.....                                                                                              | 120 |

## POPIS SLIKA

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1. Svojstva prevlake [5] .....                                                                                          | 2  |
| Slika 2. Postupci prevlačenja [5] .....                                                                                       | 3  |
| Slika 3. Proizvodnja epoksi veziva [8] .....                                                                                  | 6  |
| Slika 4. Vrste aditiva i njihov učinak [12] .....                                                                             | 13 |
| Slika 5. Mehanizam stvaranja filma vodenih disperzija [22] .....                                                              | 21 |
| Slika 6. Roboti za nanošenje premaza [27] .....                                                                               | 27 |
| Slika 7. Korištenje vodorazrjedivih premaza u svijetu [28] .....                                                              | 28 |
| Slika 8. Vodorazrjedivi epoksi premaz na metalnim kontejnerima [32] .....                                                     | 29 |
| Slika 9. DTM konstrukcijski profili [32] .....                                                                                | 30 |
| Slika 10. Spremnik ulja zaštićen poliuretanom i vodorazrjedivim akrilom [38] .....                                            | 31 |
| Slika 11. Hibridni završni vodorazrjedivi premaz nakon 8 godina [38] .....                                                    | 33 |
| Slika 12. Hibridni epoksi premaz u naftnoj industriji [32] .....                                                              | 33 |
| Slika 13. Zaštita IOZ – om [39] .....                                                                                         | 34 |
| Slika 14. Primjena vodorazrjedivih premaza u naftnoj industriji [38] .....                                                    | 35 |
| Slika 15. Proces ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom [42] .....                                       | 37 |
| Slika 16. Ponašanje na granici elektrolit/premaz/osnovni metal [42] .....                                                     | 39 |
| Slika 17. Nyquistov dijagram za osnovni strujni krug [45] .....                                                               | 41 |
| Slika 18. Warburgova impedancija u Nyquistovom dijagramu [46] .....                                                           | 42 |
| Slika 19. Ekvivalentni električni krug i njegov odgovarajući Nyquistov dijagram .....                                         | 42 |
| Slika 20. Prikaz EIS rezultata Bodeovim dijagramom [45] .....                                                                 | 44 |
| Slika 21. Prikaz odgovarajućih električnih krugova za uzorke (A – nezaštićeni, B – epoksi premaz, C – PANI/epoksi) [48] ..... | 46 |
| Slika 22. Strujni krugovi korišteni za navedene premaze [49] .....                                                            | 49 |
| Slika 23. Mjerenje debljine suhog filma premaza uređajem Elcometer 456/4 .....                                                | 52 |
| Slika 24. Ispitivanje sjaja premaza uređajem TQC POLYGLOSS .....                                                              | 54 |
| Slika 25. Princip rada uređaja Polygloss [50] .....                                                                           | 54 |
| Slika 26. Rezultati ispitivanja sjaja premaza .....                                                                           | 56 |
| Slika 27. Ispitivanje tvrdoće premaza uređajem Simex .....                                                                    | 57 |
| Slika 28. Ispitivanje otpornosti premaza na udar .....                                                                        | 59 |
| Slika 29. Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar .....                                                              | 60 |
| Slika 30. Ispitivanje prionjivosti premaza Cross – cut testom .....                                                           | 61 |
| Slika 31. Čišćenje površine .....                                                                                             | 62 |
| Slika 32. Uklanjanje ljepljive trake .....                                                                                    | 62 |
| Slika 33. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori Ascott S450 .....                                                               | 67 |
| Slika 34. Uzorci pripremljeni za ispitivanje .....                                                                            | 68 |
| Slika 35. Uzorci na stalku u slanoj komori, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB .....                                      | 69 |
| Slika 36. Odstranjivanje premaza na mjestu ureza nakon 240 sati izlaganja uvjetima slane komore .....                         | 71 |
| Slika 37. Stanje ispod površine premaza P2 nakon 240 sati slane komore, stereomikroskop Leica MZ6 .....                       | 72 |
| Slika 38. Stanje ispod površine premaza O2 nakon 240 sati slane komore .....                                                  | 73 |
| Slika 39. Stanje ispod površine premaza V4 nakon 240 sati slane komore .....                                                  | 74 |
| Slika 40. Uzorci nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori .....                                                             | 75 |
| Slika 41. Moguće stanje površine nakon izlaganja uvjetima slane komore [56] .....                                             | 76 |
| Slika 42. Rezultati antikorozivne efektivnosti nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori .....                               | 79 |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Slika 43. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori Humidity cabinet model AB6.....                                | 80  |
| Slika 44. Uzorci spremni za ispitivanje u vlažnoj komori .....                                               | 81  |
| Slika 45. Uzorci postavljeni na stalak u vlažnoj komori.....                                                 | 81  |
| Slika 46. Stanje uzoraka nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori.....                                    | 82  |
| Slika 47. Uzorci nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori .....                                           | 82  |
| Slika 48. Oprema za EIS ispitivanje.....                                                                     | 86  |
| Slika 49. Ispitna ćelija .....                                                                               | 87  |
| Slika 50. Osnovni električni strujni krug .....                                                              | 88  |
| Slika 51. Strujni krug korišten za potrebe ispitivanja .....                                                 | 89  |
| Slika 52. Strujni krug korišten za potrebe ispitivanja .....                                                 | 89  |
| Slika 53. Strujni krug korišten za potrebe ispitivanja. ....                                                 | 90  |
| Slika 54. Otpor premaza uzorka P1, O1 i V2.....                                                              | 92  |
| Slika 55. Bodeov (lijevo) i Nyquistov dijagram (desno) za P1 nakon 216 h ispitivanja .....                   | 93  |
| Slika 56. Bodeov (lijevo) i Nyquistov(desno) dijagram za P1 nakon 240 h.....                                 | 93  |
| Slika 57. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O1 nakon 216 sati ispitivanja .....                | 95  |
| Slika 58. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O1 nakon 240 sati ispitivanja .....                | 95  |
| Slika 59. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V2 nakon 216 sati ispitivanja .....                | 97  |
| Slika 60. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V2 nakon 240 sati ispitivanja .....                | 97  |
| Slika 61. Otpor premaza tijekom 240 sati izlaganja uvjetima vlažne komore.....                               | 100 |
| Slika 62. Otpor premaza tijekom 144 sati ispitivanja u uvjetima slane komore.....                            | 102 |
| Slika 63. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za P3 nakon 192 sata ispitivanja ...                  | 103 |
| Slika 64. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za P3 nakon 216 sati ispitivanja....                  | 103 |
| Slika 65. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za P3 nakon 240 sati ispitivanja....                  | 103 |
| Slika 66. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O2 nakon 192 sati ispitivanja ...                  | 105 |
| Slika 67. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O2 nakon 216 sati ispitivanja ...                  | 105 |
| Slika 68. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O2 nakon 240 sati ispitivanja ...                  | 105 |
| Slika 69. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V3 nakon 192 sati ispitivanja ...                  | 107 |
| Slika 70. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V3 nakon 216 sati ispitivanja ...                  | 107 |
| Slika 71. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V3 nakon 240 sati ispitivanja,..                   | 107 |
| Slika 72. Otpor premaza tijekom 240 sati ispitivanja u slanoj komori .....                                   | 109 |
| Slika 73. Otpor premaza za svih šest uzoraka ispitanih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ..... | 110 |
| Slika 74. Uzorak pripremljen za ispitivanje .....                                                            | 112 |
| Slika 75. Analiza poroznosti premaza na mikroskopu Olympus GX51 .....                                        | 112 |



## POPIS TABLICA

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablica 1. Svojstva poliuree nakon 12 mjeseci izlaganja različitim uvjetima [9].....                            | 8   |
| Tablica 2. Proizvodi za završnu obradu vozila [3] .....                                                         | 11  |
| Tablica 3. Vrste pigmenata, mehanizam djelovanja i primjena [6].....                                            | 12  |
| Tablica 4. Kategorije korozivnosti prema ISO 19244 [15] .....                                                   | 15  |
| Tablica 5. Kategorije korozivnosti prema ISO 19244 [15] .....                                                   | 16  |
| Tablica 6. Razlika između jednokomponentnog i dvokomponentnog sustava [16].....                                 | 17  |
| Tablica 7. Potrošnja premaza tokom godina [20].....                                                             | 18  |
| Tablica 8. Ekološki prihvatljivi premazi [19] .....                                                             | 19  |
| Tablica 9. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza [6, 19, 24, 25] .....                                  | 24  |
| Tablica 10. Usporedba ekoloških premaza i onih na bazi otapala [38].....                                        | 25  |
| Tablica 11. Mogući elementi strujnog kruga [40 – 44].....                                                       | 38  |
| Tablica 12. Često korišteni ekvivalentni strujni krugovi za EIS ispitivanja premaza [40 - 44]<br>.....          | 40  |
| Tablica 13. Tipovi premaza korištenih u ispitivanju [48] .....                                                  | 45  |
| Tablica 14. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja [48] .....                                                   | 47  |
| Tablica 15. Ispitni uzorci.....                                                                                 | 50  |
| Tablica 16. Rezultati mjerenja debljine suhog filma premaza .....                                               | 53  |
| Tablica 17. Vrsta površine prema sjaju [50] .....                                                               | 55  |
| Tablica 18. Rezultati ispitivanja sjaja premaza .....                                                           | 55  |
| Tablica 19. Specifikacije olovka za ispitivanje tvrdoće premaza [51].....                                       | 57  |
| Tablica 20. Rezultati ispitivanja tvrdoće premaza .....                                                         | 58  |
| Tablica 21. Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar .....                                              | 60  |
| Tablica 22. Ocjena rezultata Cross – cut testa prema normi ISO 2409 [52].....                                   | 63  |
| Tablica 23. Rezultati ispitivanja za P - uzorke.....                                                            | 64  |
| Tablica 24. Rezultati ispitivanja za O – uzorke .....                                                           | 65  |
| Tablica 25. Rezultati ispitivanja za V – uzorke .....                                                           | 66  |
| Tablica 26. Ocjenjivanje stupnja korozije oko ureza .....                                                       | 70  |
| Tablica 27. Rezultati ispitivanja indeksa korozivnosti za P2.....                                               | 72  |
| Tablica 28. Rezultati ispitivanja indeksa korozivnosti za O2 .....                                              | 73  |
| Tablica 29. Rezultati ispitivanja indeksa korozivnosti za V4 .....                                              | 74  |
| Tablica 30. Ocjena mogućeg stanja površine nakon izlaganja uvjetima slane komore [56] ...                       | 76  |
| Tablica 31. Rezultati ocjenjivanja stupnja mjehuranja .....                                                     | 77  |
| Tablica 32. Rezultati antikorozivne efikasnosti nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori ...                  | 78  |
| Tablica 33. Ocjena mjehuranja nakon 240 sati izlaganja uvjetima vlažne komore .....                             | 83  |
| Tablica 34. Uzorci ispitani elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom .....                               | 85  |
| Tablica 35. Parametri EIS ispitivanja.....                                                                      | 86  |
| Tablica 36. Otpor premaza tijekom 96 sati ispitivanja za osnovni električni strujni krug.....                   | 91  |
| Tablica 37. Rezultati ispitivanja uzorka debeloslojnog poliuretana P1 nakon 216 i 240 sati<br>ispitivanja ..... | 94  |
| Tablica 38. Rezultati ispitivanja uzorka O1 nakon 216 i 240 sati ispitivanja.....                               | 96  |
| Tablica 39. Rezultati ispitivanja uzorka V2 nakon 216 i 240 sati ispitivanja.....                               | 98  |
| Tablica 40. Otpor premaza tijekom 240 sati izlaganja uvjetima vlažne komore .....                               | 99  |
| Tablica 41. Otpor premaza tijekom 144 sata ispitivanja.....                                                     | 101 |
| Tablica 42. Rezultati ispitivanja sustava debeloslojnog poliuretana P3 nakon 192, 216 i 240<br>sati .....       | 104 |

---

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablica 43. Rezultati ispitivanja uzorka O2 nakon 192, 216 i 240 sati..... | 106 |
| Tablica 44. Rezultati ispitivanja uzorka V3 nakon 192, 216 i 240 sati..... | 108 |
| Tablica 45. Otpor premaza tijekom 240 sati uvjeta slane komore .....       | 109 |
| Tablica 46. Usporedba EIS rezultata za slanu i vlažnu komoru.....          | 110 |
| Tablica 47. Usporedba antikorozivne efikasnosti s EIS rezultatima.....     | 111 |
| Tablica 48. Stanje površina pri različitim povećanjima .....               | 113 |

## POPIS OZNAKA

|           |                                              |                 |
|-----------|----------------------------------------------|-----------------|
| DTM       | Direct to metal                              |                 |
| EIS       | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija |                 |
| PANI      | polianilin                                   |                 |
| $R_s$     | otpor elektrolita                            | $[\Omega]$      |
| $C_p$     | kapacitet premaza                            | $[F/cm^2]$      |
| $R_{ct}$  | otpor osnovnog metala                        | $[\Omega cm^2]$ |
| $R_{ct}$  | otpor osnovnog metetala                      | $[\Omega cm^2]$ |
| $C_{dl}$  | kapacitet dvosloja                           | $[F/cm^2]$      |
| $C_p$     | kapacitet premaza                            | $[F/cm^2]$      |
| $R_u$     | otpor elektrolita                            | $[\Omega cm^2]$ |
| $R_p$     | otpor premaza                                | $[\Omega cm^2]$ |
| $Y_{2,4}$ | kapacitet premaza                            | $[F]$           |
| $Y_{3,5}$ | kapacitet dvosloja                           | $[F]$           |
| $Z$       | ukupna impedancija $Z$                       | $\Omega$        |
| $X$       | srednja vrijednost izmjerenih vrijedosti     | mm              |
| $M$       | indeks korozivnosti površine                 | mm              |
| $C$       | najveća dužina oštećenja                     | mm              |
| $W$       | širina reza skalpela                         | mm              |
| $A_e$     | antikorozivna efikasnost premaza             | -               |
| $A$       | mjehuranje površine                          | -               |
| $B$       | korozija premaza                             | -               |
| $C$       | korozivnost površine osnovnog metala         | -               |
| $R_1$     | otpor elektrolita                            | $[\Omega cm^2]$ |
| $R_2$     | otpor premaz                                 | $[\Omega cm^2]$ |
| $C_1$     | kapacitet premaza                            | $[F/cm^2]$      |
| $CPE_1$   | kapacitet premaza                            | $[F/cm^2]$      |
| $CPE_2$   | kapacitet dvosloja                           | $[F/cm^2]$      |
| $R_1$     | otpor elektrolita                            | $[\Omega cm^2]$ |
| $R_2$     | otpor premaza                                | $[\Omega cm^2]$ |
| $R_3$     | otpor osnovnog metala                        | $[\Omega cm^2]$ |
| $W$       | Warburgova impedancija prouzročena difuzijom | $[\Omega cm^2]$ |

## SAŽETAK

Rad se sastoji od dva dijela. Teorijski dio i eksperimentalni dio.

.

U teorijskom dijelu rada opisana je zaštita metalnih konstrukcija. Jedan od načina zaštite je zaštita premazima. U radu su opisana svojstva premaza pri čemu su detaljnije objašnjeni vodorazrjedivi premazi. Dana je usporedba vodorazrjedivih premaza s otapalnim kao i primjena u raznim korozivnim uvjetima.

U eksperimentalnom dijelu rada proveden je niz ispitivanja ispitinih uzoraka s naglaskom na elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju. Kao što je poznato da se vodorazrjedivi premazi trenutno koriste najviše za arhitektonsku industriju, cilj ispitivanja je zaključiti može li se vrsta vodorazrjedivog premaza ispitanog u radu koristiti u visokokorozivnim sredinama.

Ključne riječi: premazi, vodorazrjedivi premazi, korozija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, visokokorozivna sredina

## **SUMMARY**

This graduate thesis consists of theoretical and experimental part.

Theoretical part of thesis describes the protection of metal structures. One of the ways of corrosion protection are coatings. Coating performance is explained and more details are given about waterborne coatings. Waterborne coatings are compared with solventborne as well as their application in various corrosive conditions.

Series of test were carried out in experimental part of thesis where electrochemical impedance spectroscopy was the main test. Aim of study is to conclude whether the waterborne coatings can be used in high corrosive conditions as it is known that waterborne coatings are most common used in architectural industry.

Key words: coatings, waterborne coatings, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, high corrosive conditions

## 1. UVOD

Zaštita premazima godinama ima nezamjenjivu ulogu u zaštiti metalnih konstrukcija. Najrasprostranjeniji je način zaštite, ali i relativno jeftin u usporedbi s drugim vrstama zaštite [1].

Prije 50 godina svi su premazi bili na bazi otapala. Njihovim razvojem i otkrićem da prilikom stvaranja premaza (sušenja) na bazi otapala nastaje takozvani hlapivi organski spoj (HOS), čije je djelovanje štetno za okoliš, regulative Europske unije, ali i ostatka svijeta (kao i Hrvatske) donijele su zakon kojim su ograničile iznos hlapivog organskog spoja u premazima. Zbog toga su proizvođači premaza bili prisiljeni razviti zamjenu za premaz na bazi otapala i otkriti učinkovitu zamjenu za isti [2, 3].

Današnjim brzim razvojem tehnologije, proizvođači premaza napravili su visokoučinkovite premaze na bazi vode koji su na mnogo načina jednaki, ako ne i bolji od prijašnjih premaza na bazi otapala. Ubrzali su vrijeme sušenja premaza i drastično smanjili emisiju hlapivih spojeva [2].

Od ukupnog broja prodanih premaza, vodorazrjedivi premazi čine približno 80 % što znači da su se proizvođači uspješno prilagodili zakonskim regulativama. Razvojem vodorazrjedivih premaza raširila se i njihova primjena [2].

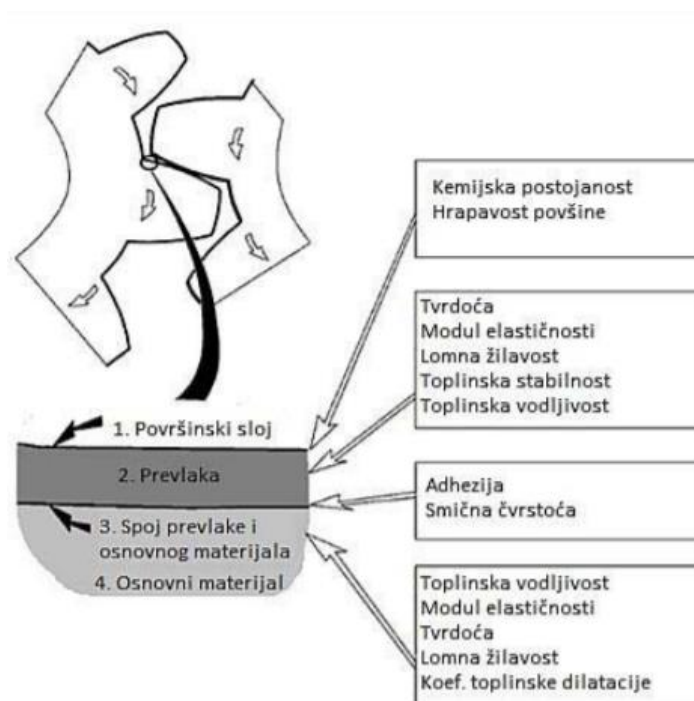
U ovom radu detaljnije će biti objašnjene vrste, primjena, načini ispitivanja vodorazrjedivih premaza te usporedba s premazima na bazi otapala.

## 2. ZAŠTITA PREVLAKAMA

Zaštita prevlakama ima dugu povijest. Prve prevlake koje su se pojavile bile su metalne i uglavnom su se koristile za zaštitu od korozije, no u današnje vrijeme, brzim razvojem industrije, pojavile su se i nemetalne prevlake koje imaju sve veću primjenu. Definicija prevlake označava sloj materijala koji je prirodnim ili umjetnim putem stvoren na površini ili je nanesen nekim od postupaka na osnovni materijal kako bi se osigurala [1, 4, 5]:

- zaštita od korozije
- određena fizikalna svojstva
- zaštita od mehaničkog trošenja
- postizanje estetskog dojma
- povećanje dimenzija istrošenih dijelova
- dodatna zaštita uz drugu vrstu zaštite od korozije (inhibitori, konstrukcijske mjere, električne).

Na slici 1. prikazana su neka od svojstava koja prevlaka mora sadržavati.

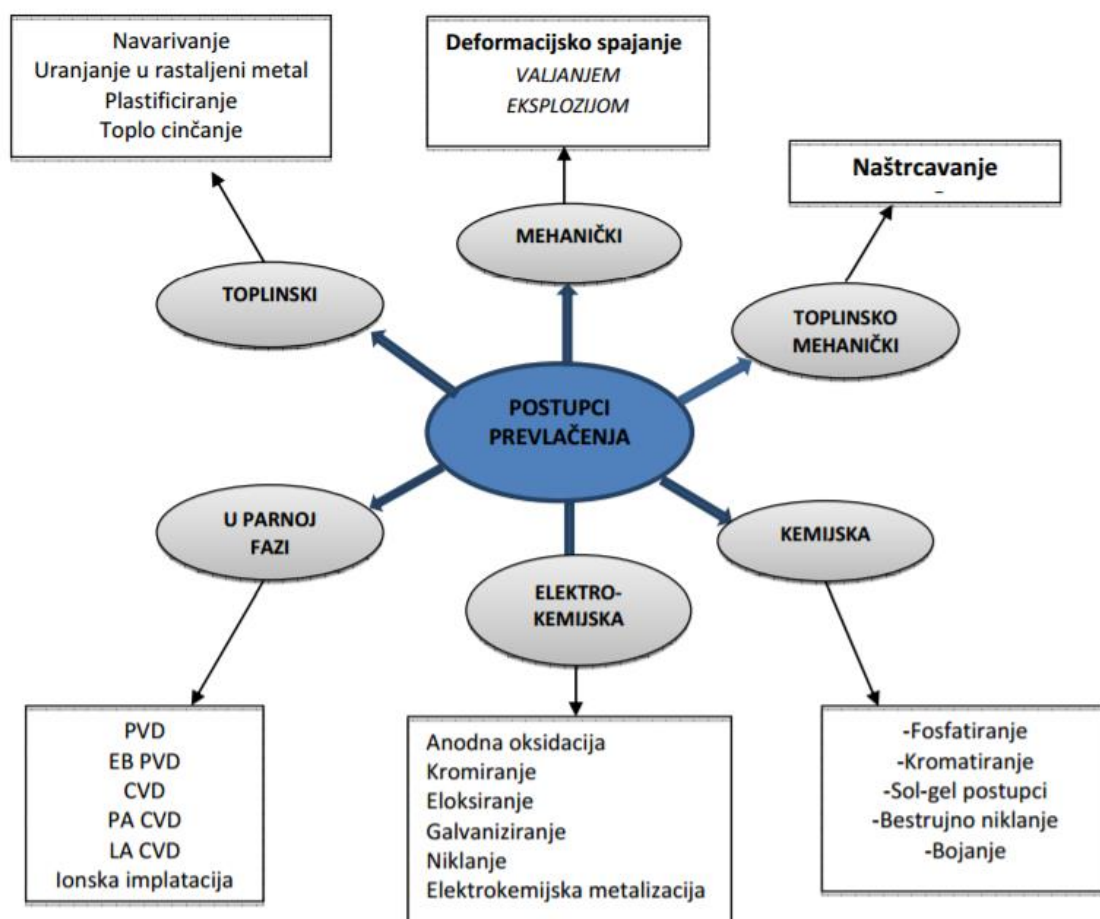


Slika 1. Svojstva prevlake [5]

Zaštitne prevlake se mogu podijeliti na [6]:

- metalne
- nemetalne koje mogu biti anorganske i organske.

Na slici 2. prikazani su neki od postupaka prevlačenja.



Slika 2. Postupci prevlačenja [5]

Najrašireniji postupak zaštite od korozije je zaštita organskim prevlakama. Taj način prevlačenja čini čak  $\frac{3}{4}$  zaštićenih metalnih površina. Jedan od glavnih razloga je u tome što prevlake imaju relativno nisku cijenu u odnosu na druge metode zaštite. U sljedećem poglavlju, organski premazi, će biti detaljno objašnjeni [1, 6].



### 3. ZAŠTITA PREMAZIMA

#### 3.1. Komponente premaza

Zaštita premazima najvažnija je i najraširenija primjena boja i lakova za zaštitu metala. Nanosi se radi korozijske zaštite metala ili kao dodatna zaštita na metalne ili nemetalne prevlake. Postupci zaštite organskim prevlakama uključuju [4]:

- oblaganje gumom, plastičnim masama i postupak bitumeniziranja
- privremenu zaštitu (transport ili skladištenje) primjenom antikorozivnih mineralnih ulja, zaštitnih masti, emulzija i drugih zaštitnih fluida
- nanošenje boja i lakova.

Sva premazna sredstva sadržavaju vezivo i otapalo/razrjeđivač koji obično vezivo otapa, a regulira viskoznost. Premazna sredstva mogu također sadržavati netopljive praškove (pigmente ili punila) koji daju nijansu i čine premaze neporoznima, kao i različite dodatke (aditive). Na osnovu prethodno napisanog komponente premaza mogu se podijeliti na [4, 6]:

- veziva
- otapala
- pigmente
- punila
- aditive.

##### 3.1.1. Veziva

Veziva su neisparljivi dijelovi premaza koji mogu biti u tekućem ili praškastom stanju, a njihov zadatak je da povezuju sve komponente premaza u jednu cjelinu i na taj način nakon sušenja stvaraju zaštitni sloj. Veziva se najčešće kombiniraju kako bi se dobila željena svojstva premaza. Najvažnija veziva su ona na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari. U ranoj povijesti korištenja premaza koristila su se prirodna ulja no njihovo dugo sušenje dovelo je do upotreba sintetičkih smola [4, 6].

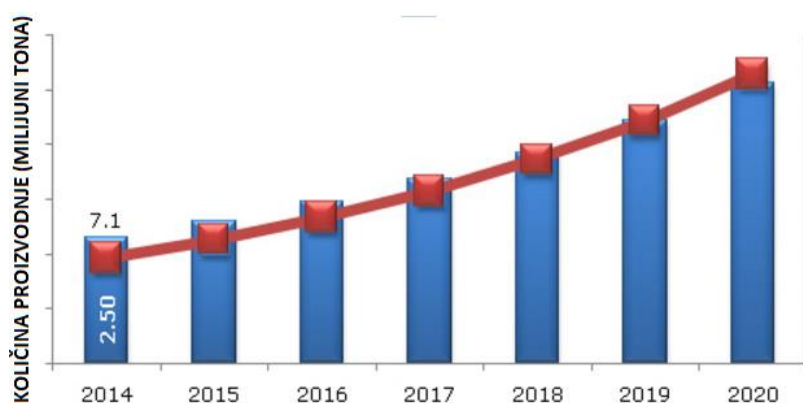
**EPOKSIDNE SMOLE** se upotrebljavaju u jednokomponentnim i dvokomponentnim premazima. Jednokomponentni premazi se peku, a mogu biti i vodorazrjeđivi, dok dvokomponentni premazi otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem. Neke od karakteristika epoksidnih premaza su [4, 6]:

- podnose temperature do 120 °C
- postojani su u atmosferi i vodi
- dobro prijanjanju na podlogu
- čvrsti su i glatki
- pod utjecajem ultraljubičastih zraka dolazi do raspada veziva (tzv. kredanje veziva) pa se smanjuje otpornost na trošenje i kvari se izgled premaza.

Epoksidni premazi imaju široku primjenu. Koriste se u [7]:

- autoindustriji i brodogradnji kako bi spriječili koroziju i osigurali prijanjanje boje na podlogu
- za čelične cijevi, vodovode
- cijevi za naftnu industriju
- zaštitni sloj za beton.

Na slici 3. prikazana je proizvodnja epoksi veziva. Vidljivo da je da će se proizvodnja veziva povećati u razdoblju od 2014. do 2020. godine. Razlog tome je svakako i široka primjena epoksidnih premaza u raznim industrijama.



Slika 3. Proizvodnja epoksi veziva [8]

**ALKIDNE SMOLE** su veziva koja uglavnom nisu sušiva na zraku, pa ih nakon isparavanja treba peći na temperaturi od 120-200 °C. Alkidi se često modificiraju drugim vezivima među kojima su [6]:

- sušiva, polusušiva i nesusšiva ulja
- fenoplasti
- epoksidne smole
- poliuretani
- celulozni nitrat.

Čisti alkidi daju tvrde i glatke prevlake postojane u atmosferi i slatkoj vodi, dok se kombinacijom alkida s određenim vezivima dobiva veća tvrdoća, otpornost na abraziju, sjajnost te bolji vijek trajanja na otvorenim prostorima. Alkidi također mogu koristiti vodu kao otapalo, njihova podjela prikazana je u nekoliko sljedećih redaka [6].

**AKRILATNA VEZIVA** mogu biti termoplastična ili duromerna. Premazi termoplastičnih veziva otvrdnjuju isparavanjem otapala u slojeve koji imaju dobra mehanička svojstva i otpornost na UV svjetlo, ali imaju slabu otpornost na temperature. Premazi duromera imaju visoku tvrdoću, ali imaju manju postojanost u kiselinama i lužinama nego termoplastični. Kod akrilatnih veziva također postoje ona na bazi otapala i bazi vode [6, 9].

Primjenjuju se u [7]:

- autoindustriji
- za drvo
- za mostove i spremnike
- kalkulatori, strojevi za kopiranje.

**POLIURETANI (PUR)** su smole koje se upotrebljavaju kao jednokomponentne i dvokomponentne. Dvokomponentne prevlake daju bolja svojstva s lijepim izgledom postojanim na suncu, otpornim na abraziju i temperature do 170 °C. Postojane su u kiselim i lužnatim vodenim otopinama i u organskim otapalima. Koriste se i za vodorazrjeđive premaze. Jednokomponentni poliuretani otvrdnjavaju reakcijom s vlagom iz zraka [4, 6].

Glavne tri prednosti poliuretana su [10]:

- odlična mehanička svojstva
- odlična otpornost na kemikalije
- visoka postojanost pri okolišnim uvjetima.

Svoju primjenu nalaze u gotovo svim granama industrije.

**POLIUREA** predstavlja takozvane premaze 21. stoljeća. Jedna od najvećih prednosti poliuree je ta što imaju vrlo kratko vrijeme sušenja te se mogu nanositi na vlažne površine bez ikakve mogućnosti za slabljenje njihovih svojstva. Imaju odličnu otpornost na vodu, kemikalije i okoliš. Također se odlikuju odličnom otpornošću na abraziju. Glede sigurnosti, poliurea elastomerne prevlake ne sadrže HOS, a postoje su i pri ekstremno visokim odnosno niskim temperaturama [9, 11].

Primjenjuju se za [11]:

- cjevovode
- mostove
- konstrukcije u naftnoj industriji
- trake konvejera
- popravke unutrašnjosti cijevi.

Ponašanje poliurea premaza prikazano je u tablici 1. Ispitivanje je provedeno u nekoliko različitih elektrolita, pri čemu je premaz u 12 mjeseci izlaganja pokazao prilično dobra svojstva. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1. Svojstva poliuree nakon 12 mjeseci izlaganja različitim uvjetima [9]**

| <b>ELEKTROLIT</b>                           | <b>12 MJESECI IZLAGANJA</b>                          |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Benzin                                      | Minimalna površinska oštećenja bez promjene tvrdoće. |
| Diesel gorivo                               | Nema vidljivih oštećenja.                            |
| Motorno ulje                                | Minimalna površinska oštećenja bez promjene tvrdoće. |
| Voda u sobnoj temperaturi od 82 °C, 14 dana | Nema vidljivih oštećenja.                            |
| 10 % NaCl, sobna temperatura 50 °C, 14 dana | Nema vidljivih oštećenja.                            |
| Fosforna kiselina, 10 %                     | Nema vidljivih oštećenja.                            |

**SILIKONI** se odlikuju [6, 12]:

- dobrom mehaničkom postojanosti
- dobrom toplinskom postojanosti
- dobrim sjajem u atmosferilijama
- lošom kemijskom postojanosti (kiseline, lužine, pare otapala).

**KLORKAUČUK** se odlikuje [6, 12]:

- dobrom otpornosti na vodu
- dobrim mehaničkim svojstvima
- vrlo dobrom kemijskom postojanosti.

**POLIAKRILATI** imaju [6, 12]:

- dobar sjaj
- lošu toplinsku postojanost
- lošu kemijsku postojanost
- vrlo dobra mehanička svojstva
- lošu otpornost na sol.

**EPOKSID ESTERI** imaju [6, 12]:

- vrlo dobru mehaničku postojanost
- lošu kemijsku postojanost (osim na pare otapala)
- dobar sjaj
- vrlo dobra toplinska postojanost
- vrlo dobra otpornost na vodu.

### 3.1.2. Otapala

Otapala su organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali pri tome nema kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih premaza te kako bi se oni mogli lako nanijeti na površinu predmeta. Mogu se podijeliti u tri skupine [6]:

- ugljikovodici koji se mogu podijeliti na alifatske ugljikovodike, aromatske ugljikovodike i terpene
- derivate ugljikovodika s kisikom koji se dijele na alkohole, estere, ketone i glikole
- klorirani ugljikovodici.

Otapala sadrže hlapivi organski spoj koji prilikom isparavanja otpušta pare koje su štetne za zdravlje ljudi, ali i zapaljive. Propisi za zaštitu okoliša svakim danom sve više vrše pritisak na sve sudionike u industriji premaza kako bi se smanjio štetan utjecaj na okolinu. Zbog uredbe, koje je donijela Vlada Republike Hrvatske, a tiče se granične vrijednosti hlapivih organskih spojeva u premazima, dobavljači sirovina stalno rade na razvoju novih smola i dodataka koji bi omogućili proizvođačima proizvodnju premaza koji nisu štetni za zdravlje i okolinu. Uredba predviđa smanjenje upotrebe otapala, ali i propisuje shemu postupaka pomoću kojih bi se postupno smanjile te količine. Tendencija ove direktive je zamijeniti premaze na bazi otapala s onima na bazi vode [3, 4, 6].

U tablici 2. prikazane su granične vrijednosti sadržaja hlapivog organskog spoja za premaze kod proizvoda za završnu obradu vozila.

Tablica 2. Proizvodi za završnu obradu vozila [3]

| Podkategorija proizvoda             | Premazi                                     | Granična vrijednost HOS-a<br>g/l |
|-------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------|
| Proizvodi za pripremu i<br>čišćenje | Proizvodi za pripremu                       | 850                              |
|                                     | Sredstva za pretpranje                      | 200                              |
| Grubi kit/zapunjač                  | Sve vrste                                   | 250                              |
| Temeljni premaz                     | Fini kit/zapunjač i opći temelj<br>za metal | 540                              |
|                                     | Reaktivni temelji                           | 780                              |
| Završni premaz                      | Sve vrste                                   | 420                              |
| Specijalni završni premaz           | Sve vrste                                   | 840                              |



### 3.1.3. Pigmenti i punila

Kao pigmenti i punila za premaze služe anorganski oksidi, hidroksidi i soli, metalni elementi, ugljik i neki organski spojevi u obliku netopljivih čestica koje su obično u proizvodnji već raspršene u premaznom sredstvu [13].

**Pigmenti** su organske ili anorganske, obojene ili neobojene, netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana. Pigmenti se dodaju kako bi se dobila neka od sljedećih svojstava [6, 13]:

- poboljšana korozijska zaštita
- otpornost na svjetlo i grijanje
- bolja mehanička svojstva.

Njihovo djelovanje može biti dekorativno, antikorozijsko ili kombinacija ovih dvaju svojstava. Dekorativno je važno za pokrivne premaze, a antikorozijsko za temeljne, pokrivne i međupremaze [13].

Neki od najpoznatijih pigmenata prikazani su u tablici 3. Također je objašnjeno njihovo djelovanje, ali i primjena.

**Tablica 3 Vrste pigmenata, mehanizam djelovanja i primjena [6]**

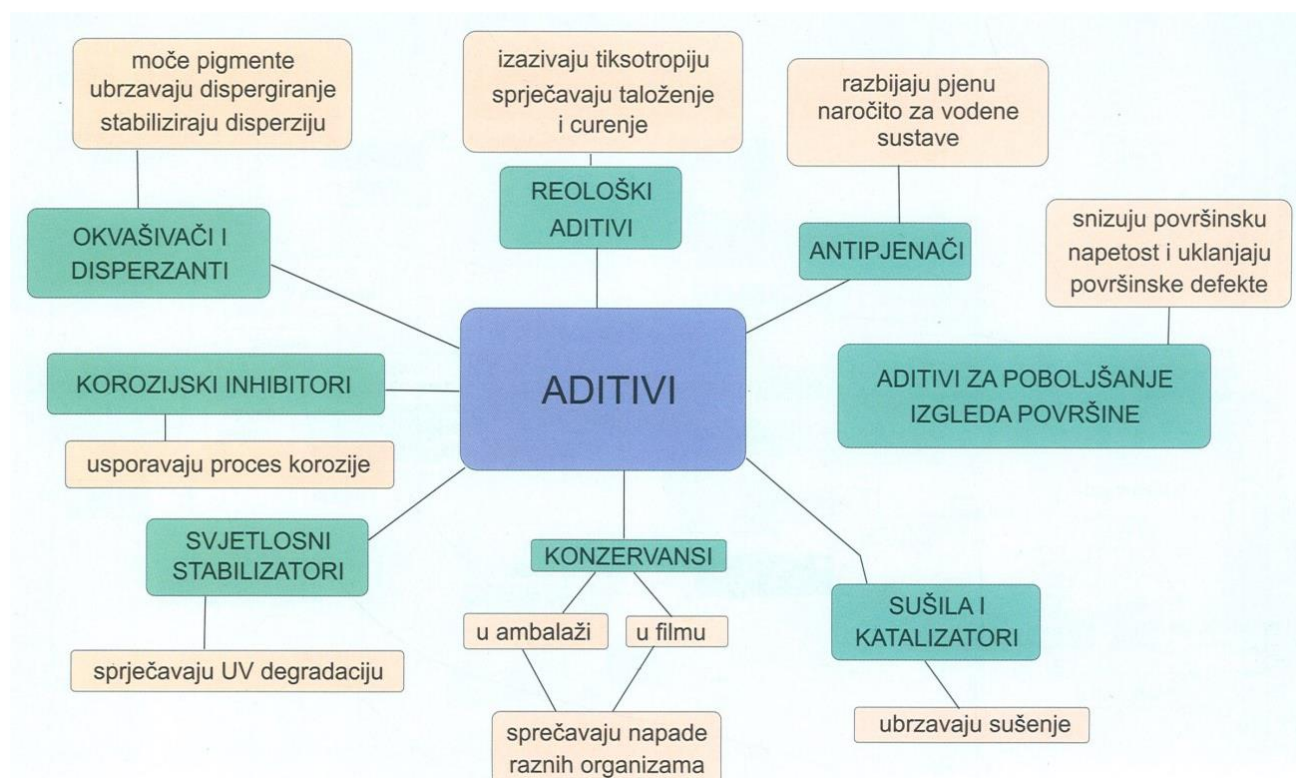
| Pigment                 | Mehanizam djelovanja             | Primjena                                                                           |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Olovni minij            | Pasivira željezo                 | Temeljni premaz                                                                    |
| Olovni sulfat           | Inhibitorsko, neutralizirajuće   | Podvodne boje                                                                      |
| Bazični olovni karbonat | Neutralizacija kiselih tvari     | Vlažna atmosfera                                                                   |
| Olovni kromat           | Pasivira željezo                 | Dodaje se temeljnom premazu                                                        |
| Olovni suboksid         | Pasivira željezo                 | Za temeljni premaz                                                                 |
| Cinkovi kromati         | Pasivira Fe, Al, Mg              | Vrlo važni zaštitni pigmenti                                                       |
| Cink u prahu            | Katodna zaštita čelične površine | Dodaje se temeljnom premazu                                                        |
| Željezov oksid          | Barijerno štiti površinu         | Temeljni premaz za zaštitu predmeta u atmosferskim uvjetima i kemijskoj industriji |

**Punila** su takozvani jeftini pigmenti. To su praškaste tvari anorganskog podrijetla koje smanjuju poroznost, ali i cijenu završnog proizvoda. Koriste se [4]:

- kako bi se poboljšala mehanička svojstva
- zbog otpornosti filma prema difuziji vode i agresivnih plinova
- radi kontrole reoloških svojstava
- za poboljšavanje mazivosti ili svojstva tečenja
- za sniženje ili povišenje sjaja.

### 3.1.4. Aditivi

Aditivi su komponente premaza koje čine mali udio cijelog sastava, ali imaju značajan utjecaj na svojstva premaza. Dodaju se kako bi se spriječili neki od nedostataka premaza kao što su pjena, loše razlijevanje, sedimentacija. Aditivi također daju specifična svojstva kao što su klizavost, vatrousporenje, svjetlostabilnost no potrebno je paziti na koncentraciju aditiva u premazu jer previsoki udio aditiva za sobom može povući i velike nuspojave. Na slici 4. prikazane su vrste aditiva i njihov učinak [6].



**Slika 4. Vrste aditiva i njihov učinak [12]**

### 3.2. Odabir odgovarajućeg sustava premaza

Odabir odgovarajućeg premaza za zaštitu od korozije čini čitav niz čimbenika kako bi se osiguralo najekonomičnije i tehnički najbolje rješenje. Neki od čimbenika su zaštite premazima su [15, 16]:

- korozivnost okoliša
- vrsta površine koju treba zaštititi
- tražena trajnost sustava premaza
- planiranje postupka zaštite premazima (jednokomponentni ili dvokomponentni sustav premaza).

#### 3.2.1. Korozivnost okoliša

Korozivnost okoliša je od visoke važnosti za odabir sustava premaza iz razloga što je vrlo važno da se razrade uvjeti u kojima će se konstrukcija ili instalacija raditi. Kako bi se ustanovio učinak okoliša potrebno je uzeti u obzir sljedeće čimbenike [15]:

- vlažnost i temperaturu
- prisustvo UV zračenja
- izloženost kemikalijama u industrijskim tvornicama
- mehanička oštećenja
- sastav tla u slučaju da se radi o ukopanim konstrukcijama
- kemijski sastav vode u slučaju vodenog okoliša.

S obzirom na nabrojane čimbenike postoji 5 kategorija koje se odnose na atmosfersku koroziju, a prikazane su u tablici 4. i 5. Kategorije su podijeljene od C1 – C5 pri čemu C1 predstavlja jako nisku opasnost od atmosferske korozije, a C5 vrlo visoku. Kategorija C5 može se podijeliti na morsku i na industrijsku okolinu. Za određene kategorije također su prikazani primjeri okoliša. Kategorije korozivnosti također se mogu podijeliti na Im1, Im2 i Im3 pri čemu je Im1 slatka voda, Im2 morska ili bočata voda, a Im3 predstavlja tlo.

Tablica 4. Kategorije korozivnosti prema ISO 19244 [15]

| Kategorija korozivnosti                  | Primjer okoliša                                                                                                          |                                                                                                                     |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                          | Vanjski                                                                                                                  | Unutarnji                                                                                                           |
| <b>C1 – jako niska</b>                   | -                                                                                                                        | Grijane zgrade sa čistom atmosferom, poput ureda, dućana, škola i hotela.                                           |
| <b>C2 – niska</b>                        | Lagano onečišćena atmosfera, uglavnom ruralna područja                                                                   | Negrijane zgrade u kojima može doći do pojave kondenzacije.                                                         |
| <b>C3 – srednja</b>                      | Industrijska i urbana atmosfera s prosječnom razinom onečišćenja sumpornim oksidom. Priobalna područja niskog saliniteta | Proizvodni objekti s visokom vlažnošću i određenim stupnjem onečišćenja zraka (tvornice hrane, pivovare, mljekare). |
| <b>C4 – visoka</b>                       | Industrijska i priobalna područja srednjeg saliniteta                                                                    | Kemijske tvornice, bazeni, remontna brodogradilišta                                                                 |
| <b>C5 – I jako visoka (industrijska)</b> | Industrijska područja s vrlo visokom vlažnošću i agresivnom atmosferom.                                                  | Zgrade i površine sa gotovo konstantnom kondenzacijom i visokom razinom onečišćenja.                                |
| <b>C5 – M jako visoka (morska)</b>       | Priobalje i pučina s visokom razinom saliniteta.                                                                         | Zgrade i površine s gotovo konstantnom kondenzacijom i visokom razinom onečišćenja.                                 |

Tablica 5. Kategorije korozivnosti prema ISO 19244 [15]

| Kategorija korozivnosti | Okoliš                 | Primjeri okoliša i konstrukcija                                              |
|-------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Im1</b>              | Slatka voda            | Instalacije na rijekama, hidroelektrane                                      |
| <b>Im2</b>              | Morska ili boćata voda | Morske luke s opremom kao što su vrata ustave, brane, konstrukcije na pučini |
| <b>Im3</b>              | Tlo                    | Podzemni spremnici, čelični podesti, cjevovodi                               |

### 3.2.2. Vrsta površine koju treba zaštititi

Vrsta površine koju treba zaštititi je od velike važnosti prilikom odabira odgovarajućeg sustava premaza jer ne prijanjanju svi premazi jednako na različite metale. Uglavnom su to konstrukcijski materijali kao što je to čelik, pocinčani čelik, aluminij ili nehrđajući čelik [15].

### 3.2.3. Tražena trajnost sustava premaza

Trajnost sustava premaza predstavlja pretpostavljeni vremenski period od trenutka prvog nanošenja pa do prvog održavanja. Prema ISO 12944 postoje tri vremenska okvira prema kojima se klasificira trajnost, a to su [15, 17]:

- **NIZAK – L** (2 do 5 godina)
- **SREDNJI – M** (5 do 15 godina)
- **VISOK – H** (više od 15 godina).

### 3.2.4. Planiranje izvođenja zaštite

Priprema površine je ključna za vijek trajanja premaza. Nepripremljena površina rezultira nekvalitetnom zaštitom stoga je potrebno prije nanošenja premaza osigurati [6, 15]:

- čistu odmašćenu površinu
- da su sve napukline i nedostaci fino obrađeni
- da je površina izbrušena kako bi se postigla odgovarajuća hrapavost
- da su prisutna prašina i ostale nečistoće uklonjeni.

Postupci pripreme površine mogu se podijeliti na [6]:

- operacije odmašćivanja
- mehaničke operacije
- kemijske operacije [6].

Nakon što je provedena priprema površine važno je odabrati sustav koji najbolje odgovara potrebama u određenoj situaciji. Za većinu radova bojenja postoje dvije vrste premaza [16]:

- jednokomponentni (klasični)
- dvokomponentni (visoke izvedbe).

Neke od prednosti i nedostatka, odnosno usporedba jednokomponentnog i dvokomponentnog premaza prikazane su u tablici 6.

**Tablica 6. Razlika između jednokomponentnog i dvokomponentnog sustava [16]**

|                             | JEDNOKOMPONENTNI                                     | DVOKOMPONENTNI                                                     |
|-----------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| ZAŠTITA                     | Dobra/klasična                                       | Izvrсна                                                            |
| UPOTREBA                    | Jednostavan za upotrebu.                             | Potrebno je imati iskustva.                                        |
| KOMPATIBILNOST              | Kompatibilan u pravilu s jednokomponentnim sustavima | Osim dvokomponentnog smije se nanositi samo dvokomponentni sustav. |
| TRAJNOST                    | Dobra                                                | Dvostruko dobra                                                    |
| NANOŠENJE SLJEDEĆEG PREMAZA | Može se nanositi povrhu jednokomponentnog            | Odstraniti jednokomponentni                                        |

#### 4. EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI PREMAZI

Pojavom ekoloških regulativa i zakona o dopuštenoj količini hlapivog organskog spoja proizvođači boja i lakova bili su primorani razviti nove formulacije u kojima će smanjiti i s vremenom potpuno zamijeniti organsko otapalo, koje se pokazalo kao jedan od najvećih zagađivača okoliša. Proizvođači boja i lakova su razvojem novih alternativnih sustava premaza razvili takozvane ekološki prihvatljive premaze. Ekološki prihvatljivi premazi mogu se podijeliti na [6, 18, 19]:

- vodorazrjedive premaze
- premaze s visokim udjelom suhe tvari
- praškaste premaze
- UV otvrdnjujući premazi.

Tablica 7. prikazuje potrošnju premaza tokom godina. Vidljivo je da korištenje premaza na bazi otapala tokom godina opada. Točnije, od 1996. do 2015. godine njihovo korištenje palo je od 41,66 % na 30,11 %. Ekološki prihvatljivi premazi imaju trend rasta kao na primjer vodorazrjedivi premazi s 48,33 % na 58,69%, praškasti premazi s 3,87 % na 5,22 %. Važno je napomenuti kako vodorazrjedivi premazi imaju veću primjenu u arhitektonskoj industriji za razliku od onih na bazi otapala.

**Tablica 7. Potrošnja premaza tokom godina [20]**

| Vrsta premaza                               | 1996. | 2001. | 2006. | 2011. | 2015. |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Vodorazrjedivi</b>                       | 3640  | 4164  | 5193  | 4369  | 5165  |
| <b>Na bazi otapala</b>                      | 3137  | 3063  | 3298  | 2605  | 2650  |
| <b>Praškasti</b>                            | 292   | 436   | 477   | 401   | 460   |
| <b>Premazi s visokim udjelom suhe tvari</b> | 405   | 435   | 445   | 340   | 400   |
| <b>UV otvrdnjujući</b>                      | 54    | 86    | 102   | 91    | 125   |
| <b>Ukupno</b>                               | 7530  | 8180  | 9515  | 7805  | 8800  |

Kako će u ovom radu detaljnije biti objašnjeni vodorazrjedivi premazi, u tablici 8. dane su neke od karakteristika ostalih ekološki prihvatljivih premaza.

**Tablica 8. Ekološki prihvatljivi premazi [19]**

| <b>VRSTA</b>                                | <b>EKOLOŠKE<br/>PREDNOSTI</b>               | <b>PRIMJENA</b>                                                                                                | <b>PREDNOSTI</b>                                                                                                                   | <b>OGRANIČENJA</b>                                                                                                                 |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Premazi s visokim udjelom suhe tvari</b> | -smanjena upotreba otapala (niži HOS)       | -široka primjena za pocinčane čelike<br><br>-koriste se za razne metale, uglavnom kao i konvencionalni premazi | -nanose se kao debele i tanko naneseni premazi<br><br>-boja se lako miješa i mijenja<br><br>kompatibilni s konvencionalnom opremom | -nisu 100% bez otapalni<br><br>-moraju se zagrijavati<br><br>-kraći životni vijek nego konvencionalni premazi                      |
| <b>Praškasti premazi</b>                    | -uglavnom ne koriste otapalo u premazima    | -čelik<br>-aluminij<br>-cinkovi i miješani ljevovi                                                             | - jednostavno nanošenje debelih slojeva<br><br>- ne zahtijeva miješanje                                                            | -zahtijevaju posebno rukovanje<br><br>-potrebna je posebna oprema ili dodatni napor za promjenu boje<br><br>- nanose se u pogonima |
| <b>UV otvrdnjujući</b>                      | -u potpunosti ne koriste otapalo (0% HOS-a) | -metalne aplikacije<br>-drvo<br>-iverica                                                                       | -mogućnost vrlo tankog premaza<br><br>-lagano se miješa<br><br>-vrlo visoka učinkovitost uporabe materijala                        | -ograničen na tanke premaze<br><br>-obično se primjenjuje na tankim materijalima<br><br>- nanose se u pogonima                     |



#### **4.1. Vodorazrjeđivi premazi**

Kao što je prikazano u tablici 7. vodorazrjeđivi premazi zauzimaju vodeće mjesto u zaštiti metala protiv korozije. Njihov razvoj i primjena su daleko ispred razvoja i primjene ostalih premaza iz skupine ekološki prihvatljivih premaza. Razvijeni su kako bi zamijenili organska otapala vodom i na taj način smanjili zagađivanje, zapaljivost i otrovnost. Razvoj vodorazrjeđivih premaza započeo je pedesetih godina prošlog stoljeća, a danas se vodorazrjeđivi premazi koriste u gotovo svim korozivnim sredinama pružajući vrlo dobru otpornost na koroziju. Gotovo sva veziva se mogu koristiti i za vodorazrjeđive premaze uključujući akrile, epoksidge, poliestere, stirene, alkide i uretane. Podjela vodorazrjeđivih premaza slijedi prema načinu na koje je vezivo prevedeno u tekuće stanje, a to su u ovom slučaju [6, 18, 19]:

- vodotopljive smole
- vodene disperzije
- vodene emulzije
- vodorazrjeđivi alkidi.

##### **4.1.1. Vodotopljive smole**

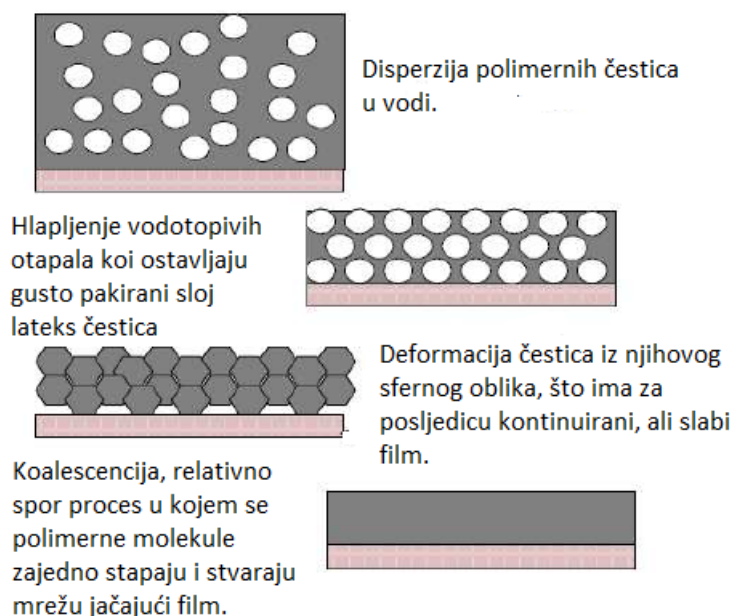
Vodotopljive smole se sastoje od polimera niske relativne molekulske mase, a proizvedene su u organskom otapalu i reducirane vodom kako bi se dobila disperzija veziva u vodi. Vodotopljivost se postiže neutralizacijom karboksilnih grupa s amonijakom ili hlapivim aminima koji hlape prilikom stvaranja filma. Ugradnjom funkcionalnih grupa na bazi amina, koje imaju svojstvo da se dobro otapaju u vodi, polimerna matrica postaje hidrofilna što znači da je moguće njeno miješanje s vodom. Hlapljenje amina od velike je važnosti pri formiranju filma jer bi inače polimer ostao topljiv u vodi, a to bi značilo nedovoljnu zaštitu od korozije. Premazi na bazi vodotopljivih smola sadržavaju samo oko 30 do 40 % suhe tvari i relativno veliku količinu organskih otapala (10 do 15 %). Kao pomoćna organska otapala uglavnom se koriste alkoholi, glikol-eteri i ostala otapala koja sadržavaju kisik, a topljiva su ili se mogu miješati s vodom. Pri formiranju filma pomoćna otapala isparavaju iz premaza pri čemu dolazi do deformacije čestica veziva i njihova umrežavanja. Njihovim hlapljenjem povećava se tlak u premazu i istiskuje se voda.

Kojom brzinom će voda migrirati kroz premaz do njegove površine ovisi razlici tlaka između vode u premazu i vlage u zraku koja cirkulira preko površine premaza. Većina veziva se može kemijski modificirati da postanu vodotopljiva.

Najčešće se rabe alkidi, poliesteri, poliakrilati, epoksidi te epoksi esteri. Ovakvi premazi imaju visoki sjaj i visoku korozijsku postojanost [6, 19].

#### 4.1.2. Vodene disperzije

Vodene disperzije ili lateksi su vodrazrjedivi sustavi sastavljeni od disperzija krutih polimernih čestica u vodi. Te krute čestice su polimeri visoke relativne molekulske mase proizvedene emulzijskom polimerizacijom najčešće poliakrilatnog veziva, ali mogu biti i na osnovi kopolimera vinilklorida i acetata. Veličina čestica može biti u rasponu od 50 – 400 nm. Disperzije sadržavaju malu količinu pomoćnih otapala (< 5 %) koja olakšavaju stapanje polimernih čestica, a djelomično hlape sušenjem. Kako voda hlapi iz premaza, koncentracija otapala postaje sve veća i dostiže dovoljnu koncentraciju da otopi čestice veziva. Takve omekšane polimerne čestice međusobno se povezuju i tvore neprekinuti film. Na slici 5. prikazan je mehanizam stvaranja filma vodenih disperzija [6, 12, 21].



Slika 5. Mehanizam stvaranja filma vodenih disperzija [22]

Disperzija polimera je ostvarena primjenom površinskih aktivatora koji nabijaju polimerne čestice pri čemu dolazi do njihova međusobna odbijanja i raspršivanja u vodi. Nakon nanošenja boje na podlogu voda isparava, polimerne čestice se ponovno zbližavaju i tvore gusto pakirani sloj prikazan na slici 5. Daljnjim isparavanjem vode i vodotopljivih otapala nastaju gusto pakirani slojevi lateks čestica. Te čestice se deformiraju iz sfernog oblika, a nakon toga nastaje kontinuirani, ali slabi film. Zadnja, treća faza, je koalescencija. To je formiranje filma, a može nastupiti samo na temperaturama višim od minimalne temperature stvaranja filma. Ako minimalna temperatura nije ostvarena, nemoguće je dobiti film pa se zato dodaju koalescenti ili plastifikatori koji omogućuju povezivanje. Zbog korištenja aktivatora moguće je da će se voda, iz okoline koju treba zaštititi, ući u premaz i smanjiti njegovu zaštitu. Iz tog razloga ovi premazi nisu prikladni za zaštitu uronjenih konstrukcija. Najčešće korištene vodene disperzije su akrilne boje. Neke od njihovih prednosti su [6, 20, 21]:

- kratko vrijeme sušenja
- dobra otpornost na lužine
- izvrsna prionjivost
- dolaze u različitim nijansama.

Moguće pojave kod korištenja akrilnih boja su ljuštenje i gubitak adhezije premaza. Svoju primjeru takve akrilne boje mogu naći i u bojama za printanje odnosno u papirnoj industriji.

#### **4.1.3. Vodene emulzije**

Vodene emulzije su sustavi sastavljeni od dviju faza kod kojih je jedna faza polimerna čestica, a druga voda, pri čemu je polimerna čestica raspršena u vodi. To su polimerne čestice veličine oko 0,5  $\mu\text{m}$ , blago sfernog oblika i visoke molekulske mase, koje su raspršene u vodi. One se ne tope u vodi, a zahvaljujući tome emulzijski premazi pokazuju najbolja mehanička svojstva, dobru čvrstoću i kemijsku postojanost te najveću otpornost i trajnost od svih grupa vodorazrjedivih premaza. Da bi se polimerne čestice održale u vodi, potreban im je emulgator. Emulgatori mogu biti ionski (anionski i kationski) ili ne – ionski stabilizirane emulzije. Anionska stabilizacija veziva ostvaruje se preko tvorbe karboksilnih skupina pomoću amina, a kationska stabilizacija preko tvorbe amino skupina uz pomoć niskomolekulskih organskih kiselina (octena, mliječna). Ionski stabilizirane emulzije pokazuju dobru temperaturnu stabilnost, ali su osjetljive na elektrolite.

Emulzije stabilizirane ne ionskim emulgatorima karakterizira postojanje dva lanca različitih polariteta, a to su hidrofilni i hidrofobni. Vodene emulzije također zahtijevaju dodavanje kolescenata. To su polarna organska otapala koja se miješaju s vodom i tako povećavaju topljivost veziva i poboljšavaju izgled premaza (butilglikol, alkoholi). Primjenjuju se u različitim granama industrije, a najširiju primjenu imaju u auto i arhitektonskoj industriji [6, 12, 19].

#### 4.2. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza

Proizvođači premaza provode opsežna i terenska korozijska ispitivanja kako bi došli do što bolje zaštite od korozije i dobili uvid u njihova ograničenja odnosno nedostatke, jer bolje poznavanje ograničenja vodorazrjedivih premaza omogućava njihovu korektnu i široku primjenu, sa što manjim pojavama grešaka i mogućnosti za razvoj novih premaza. U tablici 9. prikazane su spoznaje o prednostima i nedostacima vodorazrjedivih premaza, a u tablici 10. prikazana je razlika između vodorazrjedivog anorganskog cink silikata (IOZ-a) i onog na bazi otapala.

**Tablica 9. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza [6, 19, 24, 25]**

| <b>VODORAZRJEDIVI PREMAZI</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PREDNOSTI</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>NEDOSTACI</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- smanjena emisija HOS – a</li> <li>- smanjena otrovnost i miris</li> <li>- povećana sigurnost</li> <li>- primjena konvencionalnih postupaka nanošenja</li> <li>- minimalan opasan otpad</li> <li>- dobro vrijeme skladištenja</li> <li>- lako čišćenje</li> <li>- ostatak osušene boje može se odložiti kao bezopasan otpad</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- imaju tendenciju stvaranja pjene</li> <li>- zahtijevaju čistu površinu, bez masnoća i prašine</li> <li>- potrebno dulje vrijeme sušenja ili viša temperatura</li> <li>- teško je postići premaze visokog sjaja</li> <li>- viša cijena</li> <li>- sklonost curenju</li> <li>- imaju manju temperaturnu otpornost</li> <li>- dodavanjem istog ili jačeg otapala moguće je otopiti film boje</li> <li>- vrlo su osjetljivi na temperaturu nanošenja (minimalna temperatura aplikacije je 5 °C)</li> <li>- zahtijevaju kontrolu temperature i vlage</li> <li>- mogućnost loše adhezije</li> </ul> |

**Tablica 10. Usporedba ekoloških premaza i onih na bazi otapala [38]**

| Svojstva            | Vodorazrjedivi IOZ | IOZ na bazi otapala |
|---------------------|--------------------|---------------------|
| Priprema površine   | -/+                | +                   |
| Tvrdoća             | ++                 | +                   |
| Sadržaj otapala     | +++                | -                   |
| Sušenje             | +                  | ++                  |
| Kemijska otpornost  | +++                | +++                 |
| Zaštita od korozije | +++                | +++                 |

Kao što je prikazano u tablici 10. za premaz na bazi otapala potrebno je osigurati malo bolju pripremu površine i ima malo nižu tvrdoću nego premaz na bazi vode. Vidljivo je kako je ekoložnost na strani vodorazrjedivog premaza, a sušenje na strani onog na bazi otapala. Oba premaza pružaju jednaku zaštitu od korozije i postojanost na kemikalije.

### 4.3. Smjernice za odabir vodorazrjeditivih premaza

Pri prijelazu s premaza na bazi otapala na onaj na bazi vode potrebno je pratiti nekoliko smjernica, a to su:

1. Odrediti minimalne radne zahtjeve za premaz i osigurati da vodorazrjeditivi premaz može ispuniti te zahtjeve. Ako na tržištu ne postoji premaz koji bi odgovarao traženim zahtjevima potrebno je s proizvođačem pronaći novi premaz s zadovoljavajućim minimalnim zahtjevima.
2. Zatražiti od proizvođača tehničku literaturu i proučiti sastojke premaza s obzirom na ekološku regulativu, te procijeniti da li određeni premaz zadovoljava ekološke zahtjeve kao što su niska razina HOS – a, smanjena otrovnost, zapaljivost.
3. Razmatrati neke od tehničkih zahtjeva za premaz kao što su debljina premaza, vrijeme sušenja, udio suhe tvari ako se radi o vodotopljivim smolama.
4. Glavnom smjernicom smatra se ekonomska isplativost. Potrebno je određenim izrazom i usporedbom s ostalim premazima uočiti isplati li se koristiti neki vodorazrjeditivi premaz s ekonomske strane. Neki od parametra ekonomske isplativosti su [26]:
  - vrijeme sušenja
  - potreba peći za sušenje
  - utrošak energije
  - vrsta nanošenja vodorazrjeditivog premaza
  - skladištenje boje.

#### 4.3.1. Smjernice za transport, skladištenje i nanošenje vodorazrjedivih premaza

**Skladištenje** vodorazrjedivih premaza odvija se na način da se uglavnom pakiraju u plastične posude da se izbjegne korozija koja bi se mogla pojaviti kad bi se smještali u čelične posude. Vodorazrjedive boje su osjetljive na niske temperature skladištenja i podložne su smrzavanju pa trebaju biti u područjima gdje je temperatura pod kontrolom.

**Transport** se također odvija u temperaturno kontroliranim vozilima.

**Nanošenje** se ne preporuča ako pištolji nisu izrađeni od nehrđajućeg čelika i plastičnih dijelova, te se nakon nanošenja pištolji moraju očistiti s vodom, a nakon toga s otapalom [25].

Nanošenje je moguće i pomoću robotske ruke. Na slici 6. je prikazano nekoliko robotskih ruka koje nanose premaz u auto industriji.



Slika 6. Roboti za nanošenje premaza [27]

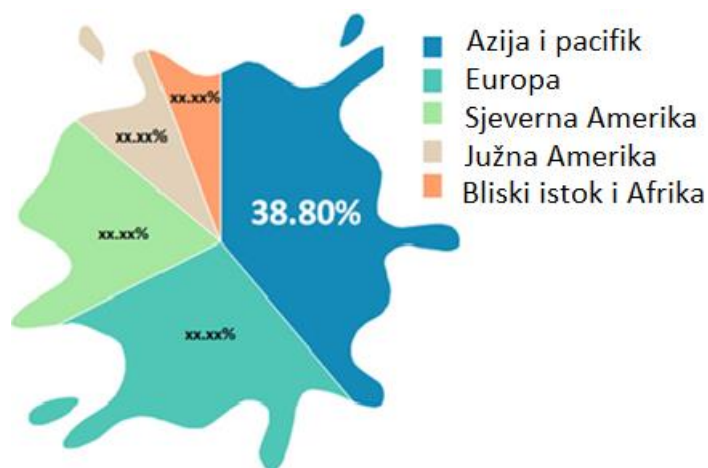


#### 4.4. Primjena i vrste vodorazrjedivih premaza

Iako vodorazrjedivi premazi čine trend razvoja u industriji premaza njihova široka primjena još uvijek je izostala. Prve generacije vodorazrjedivih premaza bile su primjenjivane na krive načine, a danas zbog nedovoljnog znanja o tehnologiji (nanošenje, priprema površine, skladištenje, transport) vodorazrjedivih premaza njihova primjena još uvijek nije široka. Mogući razlog tome je i visoka cijena vodorazrjedivih premaza u odnosu na premaze na bazi otapala. Kako bi primjena bila još veća proizvođači boja i lakova trebali bi smjer istraživanja okrenuti smanjenju cijene vodorazrjedivih premaza i edukaciji korisnika. Općenito gledano vodorazrjedivi premazi svoju primjenu su našli u [18, 24, 25]:

- izgradnji mostova
- zaštitnih spremnika
- željezničkih vagona
- auto dijelova
- poljoprivrednih strojeva
- transportnih kontejnera
- metalnog namještaja.

Svoju primjenu vodorazrjedivi premazi najviše su našli u Aziji dok slijede Europa, Sjeverna Amerika, Južna Amerika te Bliski Istok i Afrika. Ova podjela prikazana je na slici 7.



Slika 7. Korištenje vodorazrjedivih premaza u svijetu [28]

**DVOKOMPONENTNI VODORAZRJEDIVI EPOKSI PREMAZI** se uglavnom koriste u prehrambenoj industriji, za zaštitu čeličnih površina i betona, u bolnicama, farmaceutskim ustanovama, javnim kuhinjama. Neke od karakteristika vodorazrjedivih epoksi premaza su:

- imaju dobra ekološka svojstva
- jako dobru otpornost na atmosferske uvjete
- vrlo dobru kemijsku otpornost
- dobru otpornost na abraziju
- niski HOS
- sjajne ili polusjajne površine.

Mogu se nanositi na čelične površine, aluminij, čelik, beton i drvo. Vrlo je važno da prilikom nanošenja površine budu čiste i suhe. Potrebno je otkloniti masti, površinsku prašinu i ostale nečistoće kako bi se osigurala adekvatno prijanjaju za površinu [26, 29, 30, 31].

Na slici 8. prikazan je vodorazrjedivi epoksi premaz s visokom sjajem na kontejnerima.

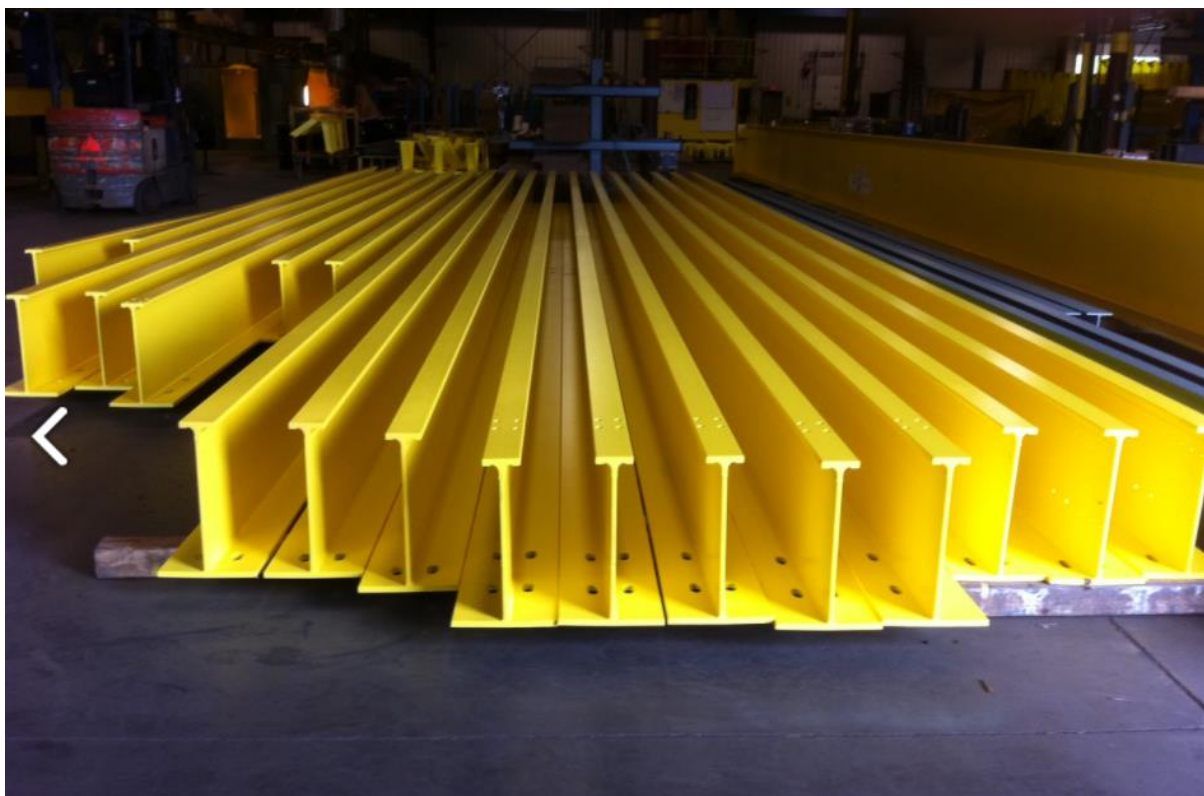


Slika 8. Vodorazrjedivi epoksi premaz na metalnim kontejnerima [32]

**DTM AKRILNI VODORAZRJEDIVI PREMAZ (DTM, engl. direct to metal)** kako ime govori nanose se direktno na površinu. Premazi su vodorazrjedivi tako da s ekološkog gledišta imaju nizak postotak HOS – a i pružaju dobru zaštitu od korozije za niz atmosferskih uvjeta. Premazi su visokog sjaja tako da se koriste tamo gdje je su dekorativna svojstva premaza bitna. Nanosi se na [26, 33]:

- čelične površine
- drvo
- aluminij
- površine obogaćene cinkom
- cjevovode
- kontejnere
- nove konstrukcije.

Na slici 9. prikazani su DTM profili.



**Slika 9. DTM konstrukcijski profili [32]**

**VODORAZRJEDIVI AKRILI** su jednokomponentni premazi koji se koriste u različite svrhe. Ovakve premaze krasi vrlo sjajne površine s mogućnošću odabira nijanse sjaja premazane površine. Neke od karakteristika ovih premaza su [26, 34]:

- vrlo sjajne površine
- vrlo brzo sušenje
- ekološki su prihvatljivi
- nema opasnosti od zapaljenja i štetnih plinova
- jednokomponentni.

Na slici 10. prikazan je spremnik ulja koji je premazan poliuretanom na bazi otapala, dok je svijetlo plavu boju predstavlja akrilni vodorazrjedivi premaz. Oba premaza su nanosena u isto vrijeme, a jasno je vidljivo kako je premaz na bazi otapla izgubio svoju prvu boju.



**Slika 10. Spremnik ulja zaštićen poliuretanom i vodorazrjedivim akrilom [38]**

**VODORAZRJEDIVI ALKIDI** su premazi koje odlikuje brzo sušenje. Imaju vrlo nizak iznos HOS – a pa pružaju neotrovnost, nezapaljivost te vrlo nisk štetan utjecaj na okoliš. Neke od karakteristika vodorazrjeđivih alkida su :

- dobar sjaj
- dobra adhezija
- vrlo dobra otpornost na vodu
- niska razina HOS-a
- brzo sušenje na zraku
- mogućnost korištenja vode za čišćenje opreme za nanošenje premaza

Ovaj tip premaza svoju primjenu je našao za zaštitu čelika, aluminijske, plastike, a može se nanositi direktno na površinu, ali i kao završni premazi [26, 35].

**AKRIL EPOKSI HIBRIDNI** su premazi čije su karakteristike:

- niski iznos HOS – a
- dugi životni vijek
- brzo vrijeme sušenja
- dobra viskoznost.

Ova vrsta premaza koristi se kod površina gdje se zahtijeva tvrdoća i visoka zaštita od korozije.

Na slici 11 prikazan je spremnik ulja koji je zaštićen hibridnim vodorazrjeđivim premazom u sastavu s akrilom. Slika je uslikana nakon 8 godina u eksploataciji, a jasno je vidljivo kako je premaz zadržao svoja svojstva [26, 36].





**Slika 11. Hibridni završni vodorazrjedivi premaz nakon 8 godina [38]**

Na slici 12. prikazan je hibridni epoksi vodorazrjedivi premaz u naftnoj industriji.



**Slika 12. Hibridni epoksi premaz u naftnoj industriji [32]**

**CINK SILIKATI** su premazi koji se primjenjuju za jaku korozijsku zaštitu čeličnih spremnika, cjevovoda, naftnih platformi i mostova. Uglavnom se nanose u jednom sloju na dobro pripremljenu površinu. Svoju primjenu nalaze u:

- građevinama koje trebaju imati dugi životni vijek
- gdje je duga korozijska zaštita osigurana s jednokomponentnim premazom
- za metalne (čelične) površine koje se mogu pripremiti abrazivnim čišćenjem površine
- gdje dekorativne svrhe premaza nisu uvjetovane
- gdje se traži dobra adhezija i otpornost na vodu [6, 37, 38].

Cink silikati (IOZ) se odlikuju odličnim ekološkim svojstvima. Uopće ne sadrže HOS.

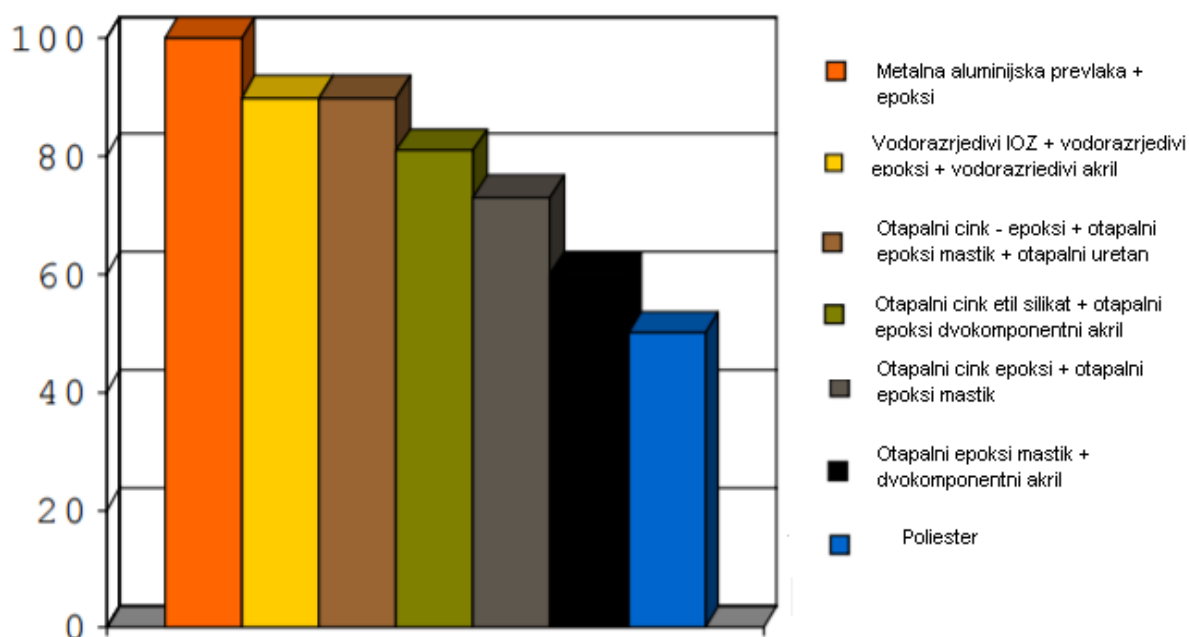
Na slici 13. prikazan je primjer zaštite cink silikatnim premazima.



**Slika 13. Zaštita IOZ – om [39]**

## VODORAZRJEDIVI PREMAZI U VISOKOKOROZIVNOJ INDUSTRIJI

Poznato je kako vodorazrjedivi premazi svoju široku svrhu još nisu našli u brodogradnji, no kako je prikazano na slici 14. postoje premazi koji se koriste u naftnoj industriji. Kombinacija cink silikata, epoksi i akril vodorazrjedivog premaza nalaze se u samom vrhu korištenja, no okruženi su premazima na bazi otpala.



Slika 14. Primjena vodorazrjedivih premaza u naftnoj industriji [38]



## 5. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je jedna od metoda istraživanja premaza kod koje je moguće korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija je zapravo električni krug koji se sastoji od kombinacije otpornika, kondenzatora i zavojnica. Drugim riječima svaki sustav premaza u dodiru s elektrolitom može se prikazati određenim električnim krugom [40].

Prednosti elektrokemijske impedancijske spektroskopije su [40, 41]:

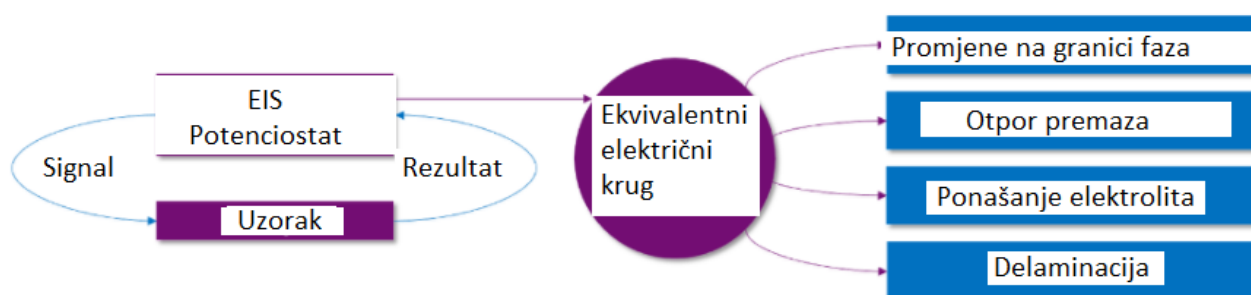
- puno veća domena konačnog rezultata za razliku od tehnika s istosmjernom strujom
- prikaz međufaznih reakcija
- mogućnost određivanja difuzije kroz pasivan film
- kapacitivno ponašanje sustava
- povezivanje s ekvivalentnim strujnim krugom
- mogućnost mjerenja u slabo vodljivim otopinama
- koriste vrlo male pobudne amplitude (5 – 10 mV) što uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava te na taj način umanjuje moguće pogreške.

Impedancija predstavlja otpor tečenju struje u strujnom krugu koji se može sastojati od otpornika, kondenzatora, zavojnice ili nekih drugih elementa pri čemu je frekvencija sustava poznata. Oznaka za impedanciju je  $Z$ , a ovisi o struji u strujnom krugu i otporu pri određenoj frekvenciji. Struja i napon u ovakvom strujnom krugu također su ovisni o frekvenciji sustava [40, 41].

### 5.1. Elementi strujnog kruga pri ispitivanju premaza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Za potrebe ispitivanja EIS potrebno je pobuditi sinusoidni signal određene frekvencije i mjeriti izlazni signal impedancije na svakoj frekvenciji te ponoviti taj proces za široki raspon frekvencija. Jedno takvo ispitivanje je prikazano na slici 15. Rezultat tih mjerenja prikazuje se ekvivalentnim strujnim krugom pomoću kojeg je moguće prikazati [40, 41, 42]:



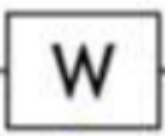

- promjene na granici faza
- otpor premaza
- ponašanje elektrolita
- delaminaciju premaza.



Slika 15. Proces ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom [42]

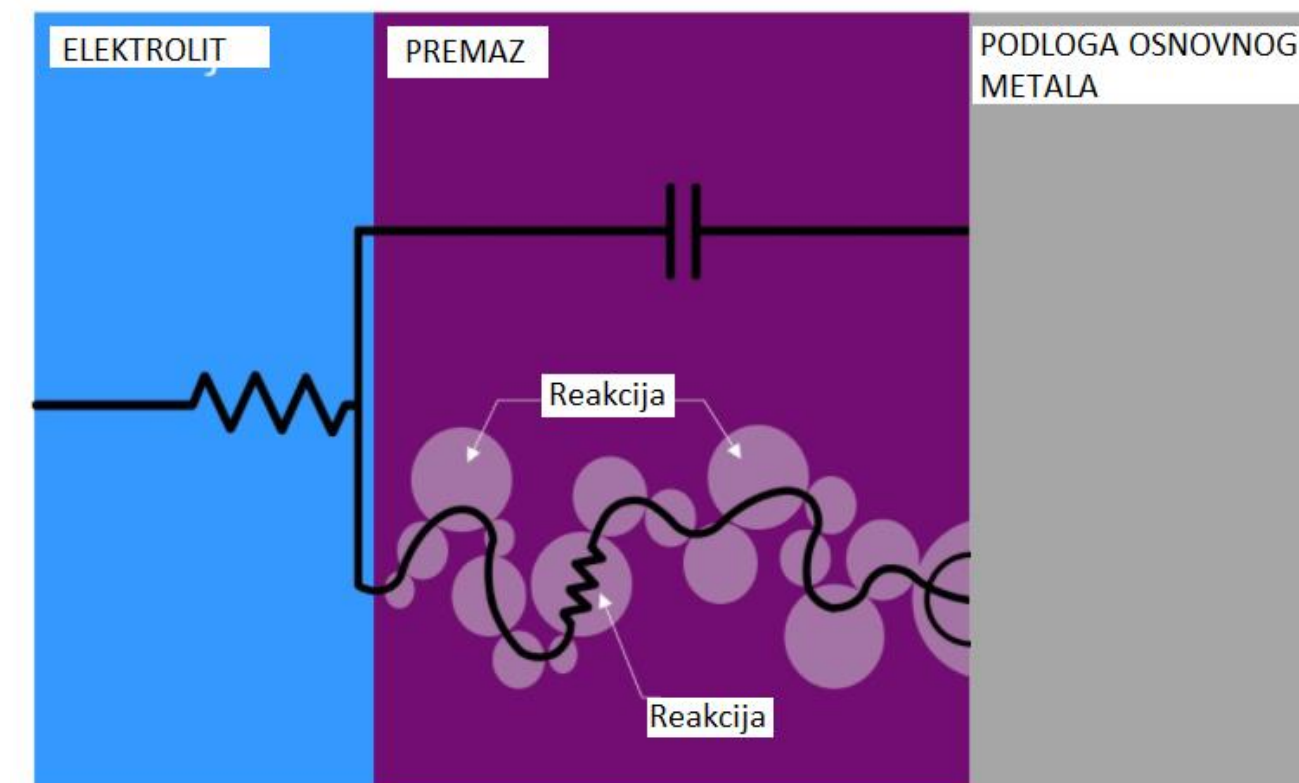
Za opisivanje navedenih problematika potrebno je kreirati električni krug. Električni strujni krug za opisivanje premaza uglavnom se sastoji od otpornika, kondenzatora, Warburgove impedancije i elemenata koji imitiraju ponašanje otpornika. Navedeni elementi prikazani su u tablici 11.

Tablica 11. Mogući elementi strujnog kruga [40 – 44]

| Strujni element        | Oznaka                                                                              | Funkcija u strujnom krugu                                                                                                                                              |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Otpornik               |    | Otpor izmjeničnoj struji. Ne ovisi o frekvenciji pa je njegov fazni pomak $0^\circ$ .                                                                                  |
| Kondenzator            |    | Kondenzator. Njegova funkcija u strujnom krugu je da se nabija. Ovisi o frekvenciji i njegov fazni pomak je $-90^\circ$ . U strujnom krugu predstavlja imaginarni dio. |
| Warburgova impedancija |  | Warburgova impedancija prikazuje difuziju u sustavu. Njen fazni pomak je $45^\circ$ .                                                                                  |
| CPE                    |  | Element koji imitira ponašanje neperfektnog kondenzatora, a fazni pomak mu se mijenja između $80^\circ$ i $90^\circ$ .                                                 |

## 5.2. Ekvivalentni strujni krug za premaz

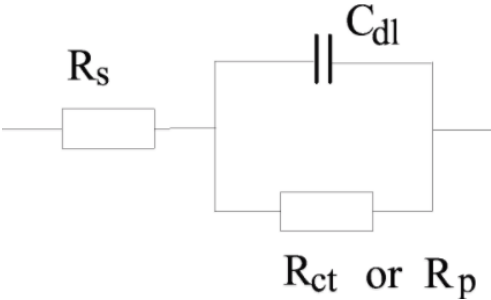
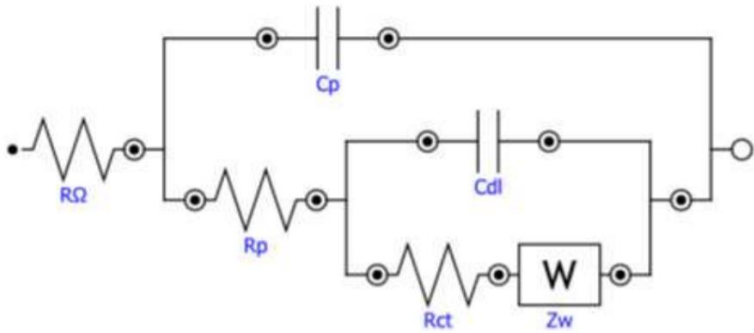
Kao što je poznato EIS se koristi za ispitivanje elektrokemijskih reakcija na granici faza između sustava premaza i elektrolita. Takav jedan sustav prikazan je na slici 16.



**Slika 16. Ponašanje na granici elektrolit/premaz/osnovni metal [42]**

Kako bi se mogli dobiti rezultati ispitivanja potrebno je odrediti koji strujni krug točno opisuje ponašanje prikazano na slici 16. U tablici 12. prikazana su dva moguća izdanja strujnih krugova. Pod varijacijama se smatra da prilikom ispitivanja nema difuzije pa Warburgove impedancije nema u strujnom krugu.

Tablica 12. Često korišteni ekvivalentni strujni krugovi za EIS ispitivanja premaza [40 - 44]

| Ekvivalentni električni strujni krug                                                | Opis strujnog kruga                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | <p><math>R_s</math> – predstavlja otpor elektrolita, pri proračunu zanemariva vrijednost u odnosu na druge.</p> <p><math>R_p</math> – predstavlja otpor premaza, što je vrijednost otpora premaza veća to je znak da će korozija manje vjerojatno nastupiti, a i da će premaz biti otporan elektrokemijskoj koroziji.</p> <p><math>C_{dl}</math> – predstavlja kapacitet dvosloja, odnosno kapacitet vode koja je doprijela do osnovnog metala i u trenutnom kontaktu je s njim. Više vrijednosti kapaciteta dvosloja označuju veću količinu vode u kontaktu, moguću delaminaciju.</p> |
|  | <p><math>C_p</math> – kapacitet premaza, više vrijednosti kapaciteta premaza označuju veći volumen vode u premazu.</p> <p><math>R_{ct}</math> – otpor osnovnog metala elektrokemijskoj koroziji</p> <p><math>R_p</math> – otpor premaza.</p> <p><math>W</math> – Warburgova impedancija koja ukazuje na proces difuzije na granici između elektrolita, osnovnog metala i premaza.</p>                                                                                                                                                                                                  |

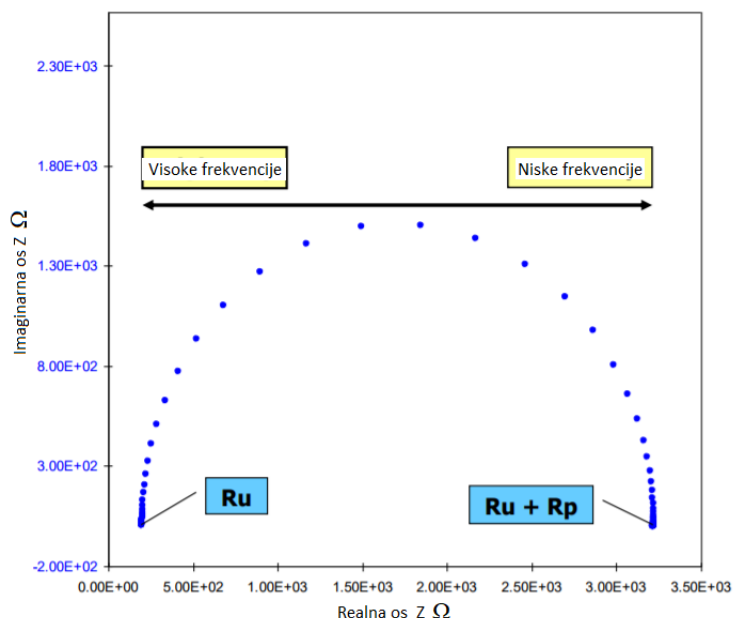
### 5.3. Grafički prikaz EIS rezultata

Rezultati EIS ispitivanja mogu se prikazati na dva načina [40]:

- Nyquistovim dijagramom
- Bodeovim dijagramom.

#### 5.3.1. Grafički prikaz EIS rezultat Nyquistovim dijagramom

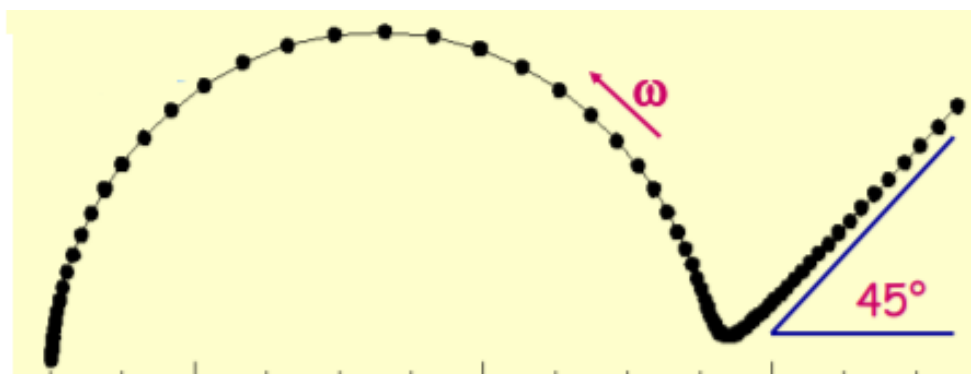
Kao što je već napomenuto da se impedancija sastoji od svoje realne i imaginarne osi tako se i mjerenje zasniva na tom principu. Na apscisi se nalazi realna komponenta impedancije, a na ordinati imaginarna. Na slici 17. prikazan je Nyquistov dijagram za osnovni strujni krug s otporom elektrolita (u ovom slučaju  $R_u$ ) i otporom premaza ( $R_p$ ).



Slika 17. Nyquistov dijagram za osnovni strujni krug [45]

Mjerenje se zasniva na širokom spektru frekvencija. Tako se na najvišim frekvencijama mjeri otpor elektrolita, a na najnižim zajedno otpor elektrolita i otpor premaza. Kada se takav dijagram (slika 17) poveže s osnovnim električnim strujnim krugom, moguće je dobiti pravu vrijednost impedancije takvog sustava.

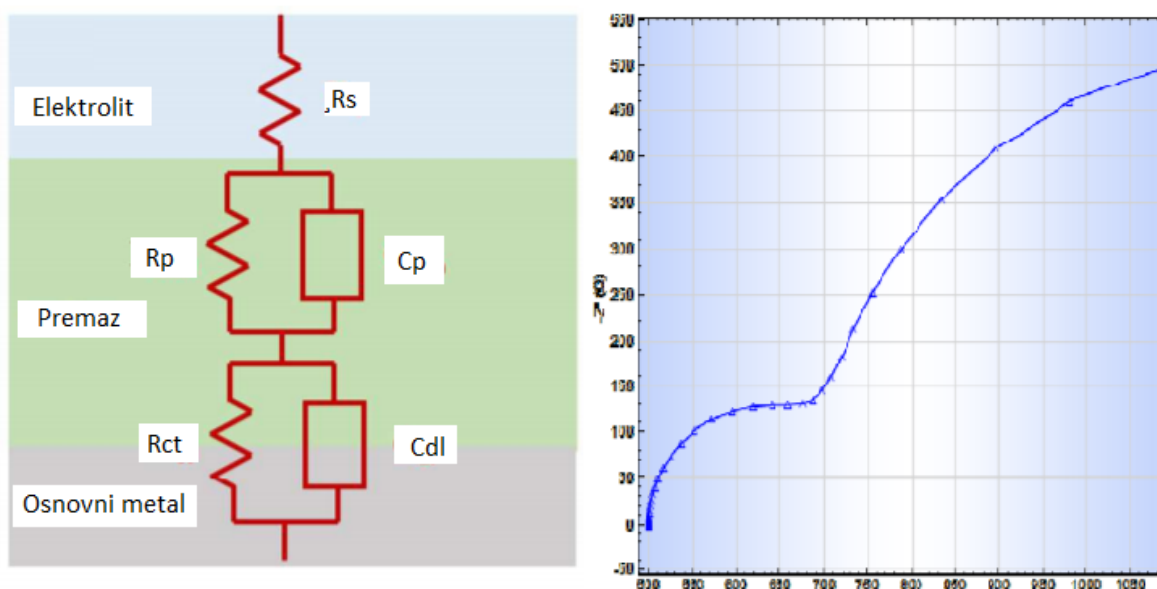
U slučaju da kod EIS mjerenja dolazi do difuzije Nyquistov dijagram dobiva novi izgled prikazan na slici 18.



Slika 18. Warburgova impedancija u Nyquistovom dijagramu [46]

U tablici 11. je ranije objašnjeno kako Warburgova impedancija ima fazni kut od  $45^\circ$ . Zbog toga se prilikom difuzije, na najnižim frekvencijama Nyquistov dijagram pomiče za  $45^\circ$  prema slici 18.

Još jedna moguća česta izvedba strujnog kruga prikazana je na slici 19.



Slika 19. Ekvivalentni električni krug i njegov odgovarajući Nyquistov dijagram [45]

Komponente u slučaju prikazanom na slici 19. su:

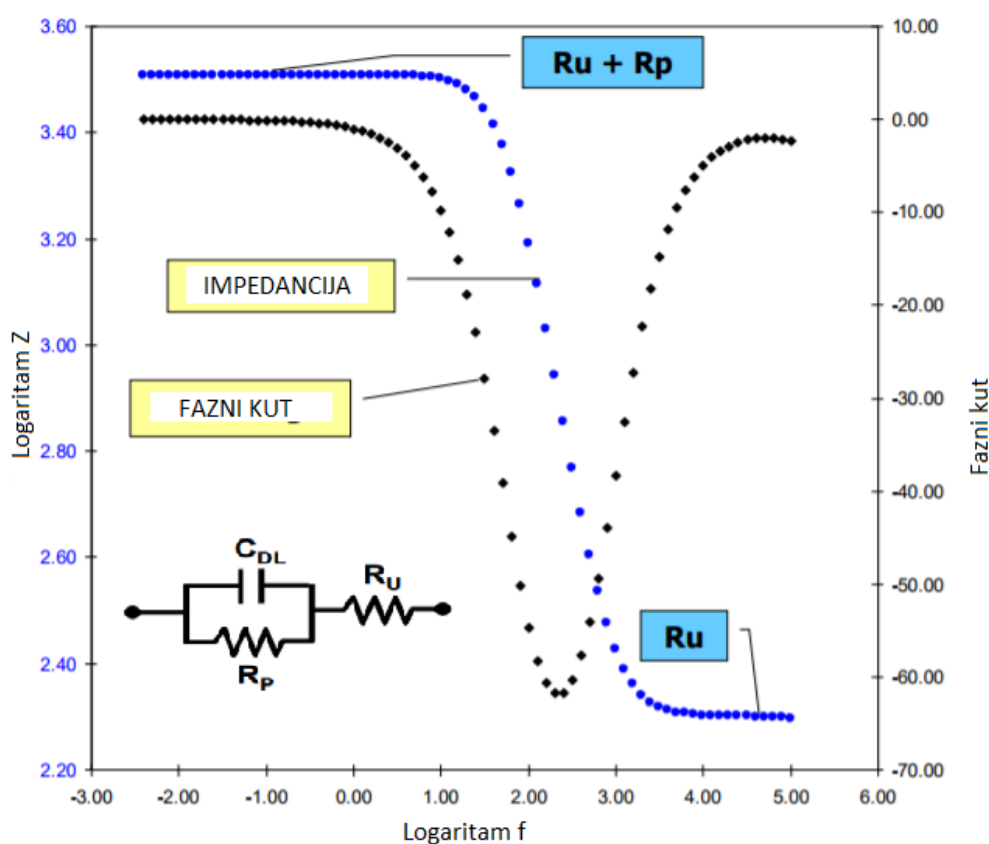
- $R_p$  – otpor premaza
- $R_s$  – otpor elektrolita
- $R_{ct}$  – otpor osnovnog metetala
- $C_{dl}$  – kapacitet dvosloja
- $C_p$  – kapacitet premaza

Kako se strujni krug sastoji od praktički dva odvojena (serijski spojena) strujna kruga tako se i Nyquistov dijagram sastoji od istih. U visokim frekvencijama mjeri se otpor premaza i kapacitet premaza, a drugim dijelom Nyquistovog dijagrama reakcije na granici premaza i osnovnog metala [40 - 47].



### 5.3.2. Grafički prikaz EIS rezultata Bodeovim dijagramom

Drugi način prikaza EIS rezultata je Bodeov dijagram. Bodeov dijagram prikazuje mjerenja impedancije za široki spektar frekvencija. Pri čemu na visokim frekvencijama mjeri otpor elektrolita, a na niskim zjedno otpor elektrolita i otpor premaza. Dijagram je prikazan u logaritamskom mjerilu, a uz navedeno još je prikazano kretanje faznog kuta. Povezanost između niskih i visokih frekvencija u dijagramu ima nalik pravcu s nagibom -1. Na slici 20. je prikazan bodeov dijagram za osnovni strujni krug [40, 43, 46].



Slika 20. Prikaz EIS rezultata Bodeovim dijagramom [45]

Pri čemu je :




- $R_u$  – otpor elektrolita
- $R_p$  – otpor premaza
- $C_{dl}$  – kapacitet dvosloja (ili premaza)

## 5.4. Literaturni pregled istraživanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

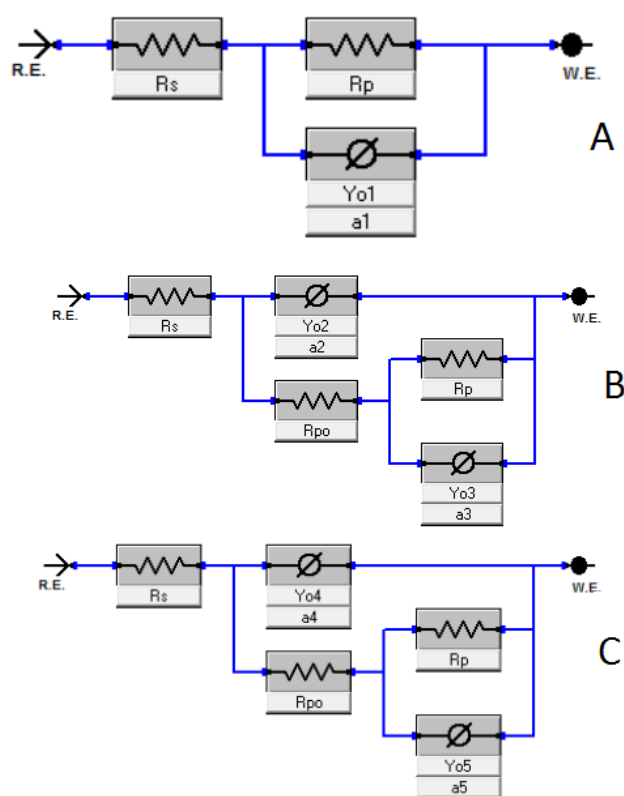
### 5.4.1. Ispitivanje otpora premaza elektrokemijskom imepdancijskom spektroskopijom

Istraživači [48] na institutu za tehnologiju u Illinoisu su istraživanjem elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom željeli razviti premazni sustav za zaštitu od korozije za konstrukcijski čelik. Ispitivali su dvije vrste premaza i nezaštićeni čelik, tablica 13.

**Tablica 13. Tipovi premaza korištenih u ispitivanju [48]**

| NEZAŠTIĆENI ČELIK                                                                  | EPOKSI PREMAZ                                                                      | POLIANILIN<br>(PANI)/EPOKSI                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |

Svaki od tih tipova premaza ispitan je u otopini NaCl (elektrolitu) te je vrijeme ispitivanja za sva tri uzorka bilo jednako. Za svaki uzorak pretpostavljen je električni strujni krug prikazan na slici 21. [48].



**Slika 21. Prikaz odgovarajućih električnih krugova za uzorke (A – nezaštićeni, B – epoksi premaz, C – PANI/epoksi) [48]**

Pri čemu je [42]:

$R_s$  - otpor elektrolita [ $\Omega$ ]

$R_{po}$  - otpor premaza [ $\Omega$ ]

$R_p$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega$ ]

$Y_{2,4}$  – kapacitet premaza [F]

$Y_{3,5}$  - kapacitet dvosloja [F].

Vrijednost otpora premaza je moguće definirati na način da veći otpor definira i veću otpornost od korozije. Isto tako ako je otpor osnovnog metala visok zaključuje se kako je korozija mala ili nije uopće nastupila. Rezultati ovog istraživanja prikazane su u tablici 12.

**Tablica 14. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja [48]**

|          | NEZAŠTIĆENI<br>Čelik | EPOKSI<br>PREMAZ    | PANI/EPOXY<br>PREMAZ | MJERNA<br>JEDINICA |
|----------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
| $R_{po}$ | -                    | 60,15               | $2,068 \times 10^3$  | $\Omega$           |
| $R_p$    | 280                  | $46,85 \times 10^3$ | $8,700 \times 10^6$  | $\Omega$           |

Kao što je opisano PANI/EPOXY premaz ima veći otpor nego epoksi premaz, dok nepremazani uzorak uopće nema. Drugim riječima PANI/EPOXY premaz pokazuje bolju otpornost elektrokemijskoj koroziji.

Kvalitetnim premazom smatra se onaj čija je ukupna impedancija  $Z=10^8 \Omega/\text{cm}^2$ , a manje kvalitetnim onim čija je impedancija  $Z=10^6 \Omega/\text{cm}^2$  [44].

#### **5.4.2. Određivanje električnih strujnih krugova za tri različita premaza**

Istraživači [49] su na U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation Research and Development Officeu pokušali razviti EIS modele za tri različita premaza. Također su preko ekvivalentnih električnih krugova prikazali ponašanje premaza. Korištene elektrode su ispitini uzorak i zasićena kalomelna elektroda. Frekvencijski raspon u ovom ispitivanju bio je od  $10^5$  do  $10^{-2}$  Hz za 10 točaka po dekadi. Površina ispitivanje bila je  $20 \text{ cm}^2$ , a elektrolit NaCl s određenim primjesama.

Ispitani su sljedeći uzorci:

1. Otapalni epoksi premaz

Nakon 6 godina u navedenim ispitivanjima ima otpor veći od  $10^9 \Omega$  što označuje visoku otpornost prema koroziji.

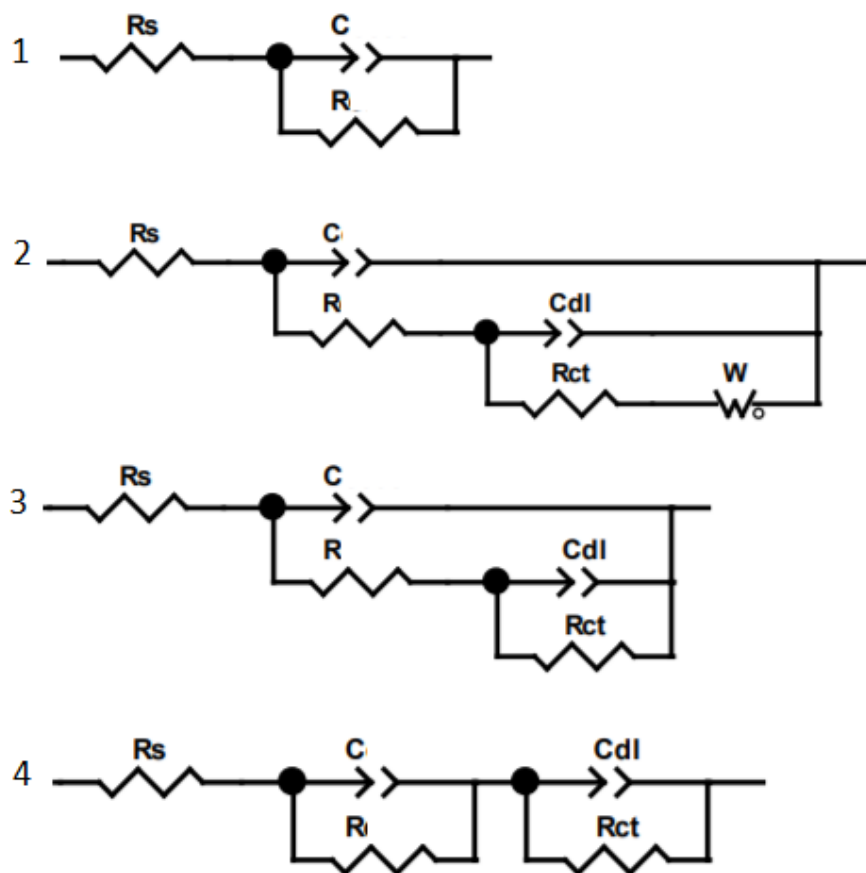
2. Epoksi premaz s visokim udjelom suhe tvari

Pri početnim uvjetima ispitivanja ima otpor veći od klasičnog otapalnog epoksi premaza, no tijekom ispitivanja ima značajan pad otpora.

3. Jednoslojni poliuretan

Otpor premaza jednoslojnog poliuretana u navedenim uvjetima ispitivanja je veći od  $10^{11} \Omega$  što označava vrlo visoku otpornost prema koroziji.

Za navedeno ispitivanje korišteni su električni strujni krugovi prikazani na slici 22.



Slika 22. Strujni krugovi korišteni za navedene premaze [49]

Pri čemu je:

$R_s$  – otpor elektrolita

$C$  – kapacitet premaza

$R$  – otpor premaza




$C_{dl}$  – kapacitet dvosloja

$R_{ct}$  – otpor osnovnog metala.

## 6. EKSPERIMENTALNI DIO RADA

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada ispitane su tri vrste premaza. Za svaku vrstu premaza pripremljene su četiri pločice. Specifikacije uzoraka dane su u tablici 15. Također su dane i oznake za pojedini premaz (V1-V4, O1-O4, P1-P4).

**Tablica 15. Ispitni uzorci**

| Uzorci | Površina premaza                                                                     |  |  |  | Sustav premaza                                                                             |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| P1-P4  |   |  |  |  | Debeloslojni premaz na bazi poliuretana.                                                   |
| O1-O4  |  |  |  |  | Otapalni dvokomponentni sustav na bazi epoksi – poliuretan                                 |
| V1-V4  |  |  |  |  | Visokoučinkoviti vodorazrjeđivi dvokomponentni sustav premaza na bazi epoksi – poliuretan. |

Cilj ispitivanja je usporediti sve tri vrste premaza za jednake uvjete ispitivanja te usporediti visokoučinkoviti vodorazrjedivi premaz s otapalnim odnosno zaključiti može li premaz na bazi vode biti dostojna zamjena premazu na bazi otapala.

Uzorci su podvrgnuti sljedećim ispitivanjima:

1. Mjerenje debljine suhog filma premaza
2. Određivanje sjaja premaza
3. Ispitivanje otpornosti premaza na udar
4. Ispitivanje prionjivosti premaza
5. Ispitivanje premaza u uvjetima slane komore
6. Ispitivanje premaza u uvjetima vlažne komore
7. Ispitivanje elektrokemijskih svojstava premaza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom
8. Metalurška ispitivanja.



### 6.1. Mjerenje debljine suhog filma premaza

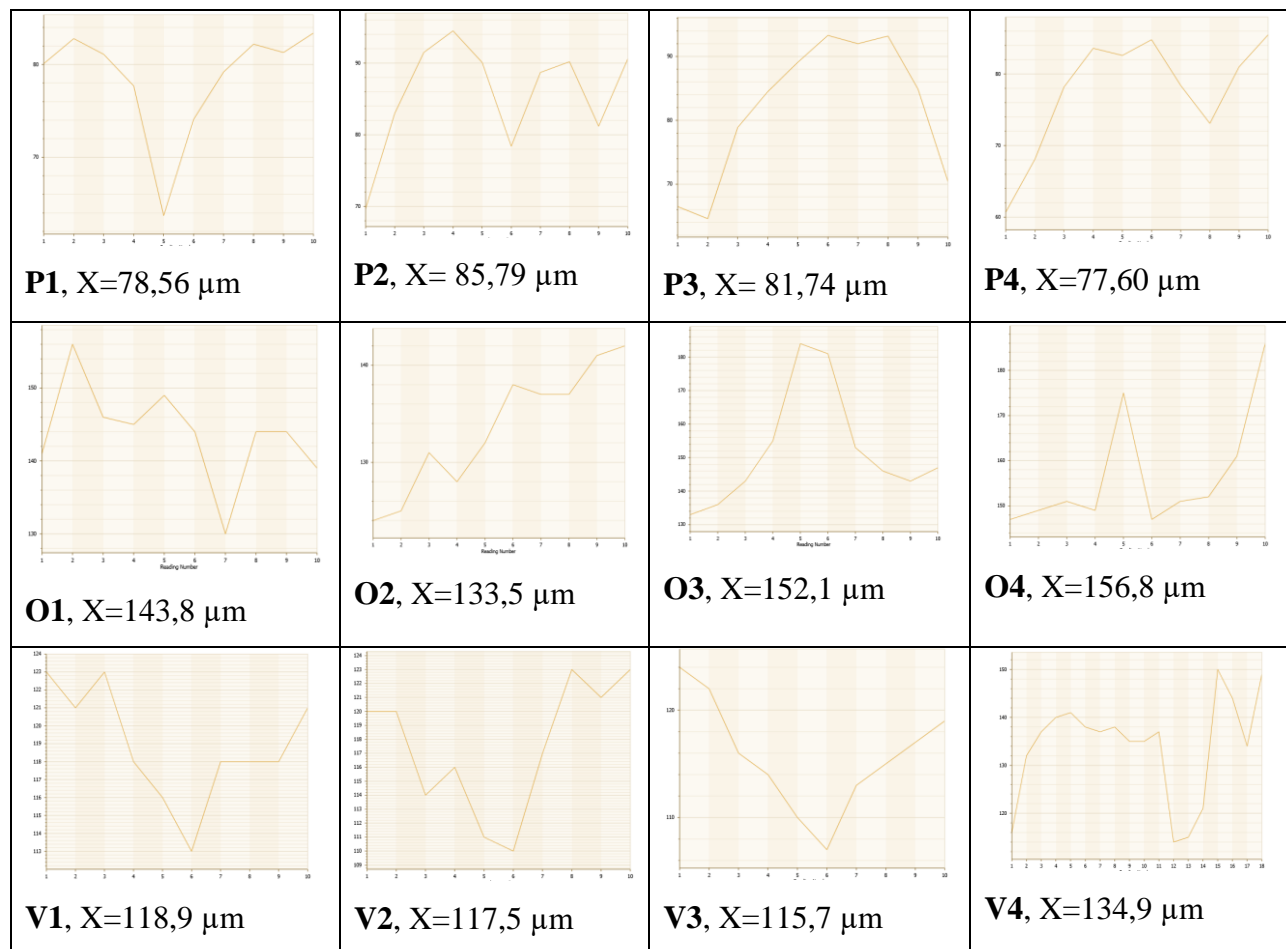
Mjerenje debljine suhog filma premaza provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje je provedeno uređajem Elcometer 456/4 koji je prikazan na slici 23.



Slika 23. Mjerenje debljine suhog filma premaza uređajem Elcometer 456/4

Prije početka ispitivanja potrebno je uređaj kalibrirati. Ispitani su svi uzorci (P1-P4, O1-O4 i V1-V4). Za svaki uzorak napravljeno je 10 mjerenja pri čemu je kao referentna vrijednost uzeta aritmetička sredina navedenih 10 mjerenja. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 16., a uz rezultate svakog uzorka priložen je i dijagram. X označava srednju vrijednost izmjerenih vrijednosti, podebljana slova oznaku za uzorke.

Tablica 16. Rezultati mjerenja debljine suhog filma premaza



Rezultati ispitivanja su prema očekivanju, pri čemu dvokomponentni premazi (V i O) imaju veću debljinu suhog filma za razliku od debeloslojnog (P) premaza na bazi poliuretana.

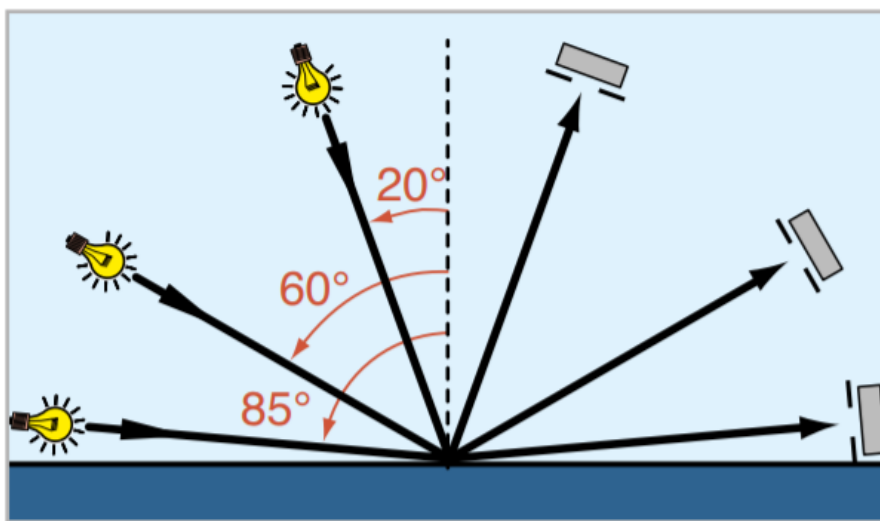
## 6.2. Ispitivanje sjaja premaza

Ispitivanje sjaja provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Provedeno je pomoću uređaja TQC POLYGLOSS prikazanog na slici 24.



Slika 24. Ispitivanje sjaja premaza uređajem TQC POLYGLOSS

Za obradu rezultata korištena je norma ISO 2813. Uređaj je prije mjerenja kalibriran. Za potrebe ispitivanja potrebno ga je staviti okomito na površinu, a vrijednosti koje uređaj daje su projekcije svjetla pod određenim kutom, slika 25.



Slika 25. Princip rada uređaja Polygloss [50]

Kao što se vidi iz slike 25., uređaj Polygloss daje projekcije svjetla za 20°, 60° i 85°, a kako bi se rezultati mjerenja mogli interpretirati dana je tablica 17. Referentni kut u ovom ispitivanju. Površine se mogu podijeliti na sjajne, površine niskog i visokog sjaja.

**Tablica 17. Vrsta površine prema sjaju [50]**

| Vrsta površine         | Vrijednost mjerenja | Kut mjerenja |
|------------------------|---------------------|--------------|
| Sjajne površine        | 10 do 70            | 60°          |
| Površine visokog sjaja | > 70                | 20°          |
| Površine niskog sjaja  | < 10                | 85°          |

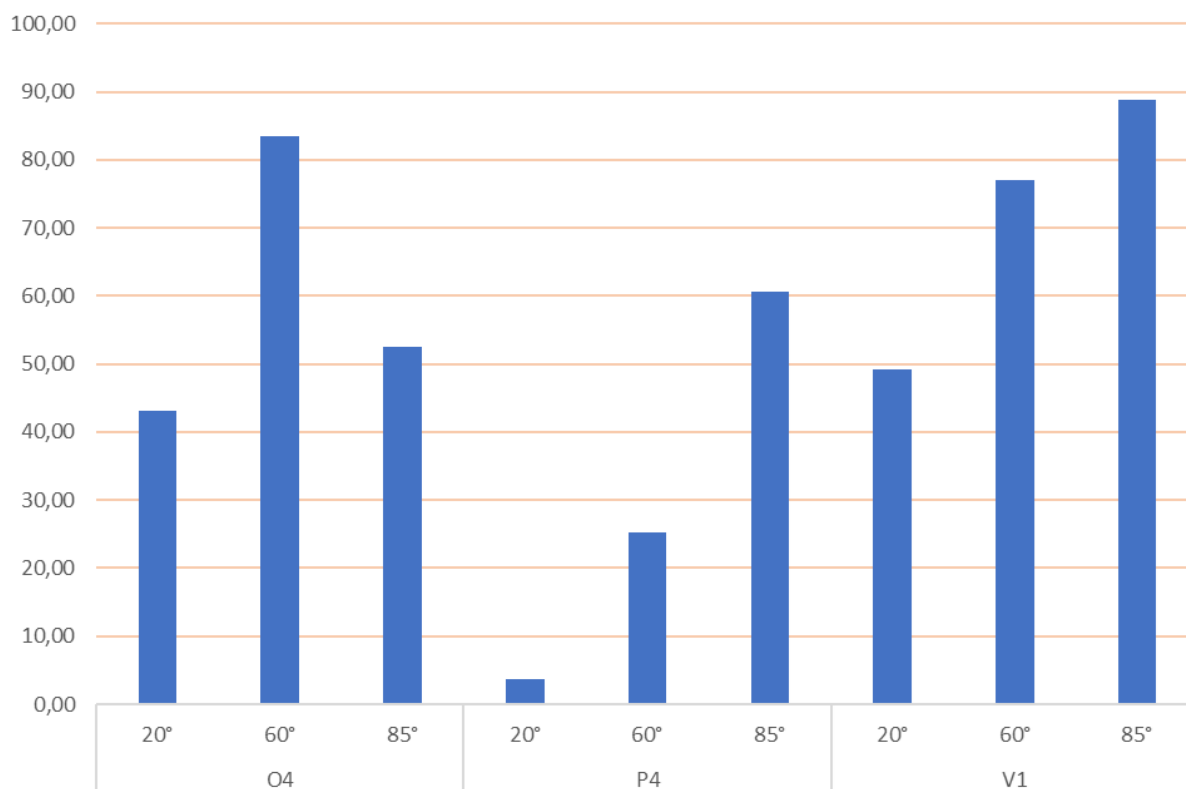
### 6.2.1. Rezultati ispitivanja sjaja premaza

Ispitivanje je provedeno na uzorcima O4, P4 i V1, a rezultati ispitivanja dani su u tablici 18.

**Tablica 18. Rezultati ispitivanja sjaja premaza**

| Uzorak | Kut | Mjerenje 1 | Mjerenje 2 | Mjerenje 3 | Aritmetička sredina |
|--------|-----|------------|------------|------------|---------------------|
| O4     | 20° | 44,5       | 36,7       | 48,4       | 43,20               |
|        | 60° | 82,8       | 80,9       | 86,8       | 83,50               |
|        | 85° | 71,2       | 50,8       | 54,4       | 52,60               |
| P4     | 20° | 3,9        | 3,4        | 3,5        | 3,60                |
|        | 60° | 24,5       | 26,5       | 24,7       | 25,23               |
|        | 85° | 60,9       | 61,2       | 59,8       | 60,63               |
| V1     | 20° | 51         | 52,3       | 44,4       | 49,23               |
|        | 60° | 78,1       | 78,4       | 74,4       | 76,97               |
|        | 85° | 89,9       | 84,8       | 91,7       | 88,80               |

Radi interpretacije rezultata, rezultati su također prikazani dijagramom prikazanim na slici 26.



**Slika 26. Rezultati ispitivanja sjaja premaza**

#### **Rezultati ispitivanja za O4**

Rezultati ispitivanja za uzorak O4 prikazani su na slici 26. Iz tablice i grafa zaključuje se da uzorak O4 za referentni kut mjerenja od 60° ima površinu visokog sjaja.

#### **Rezultati ispitivanja za P4**

Rezultati ispitivanja za uzorak P4 prikazani su na slici 26. Iz tablice i grafa zaključuje se da uzorak P4 za referentni kut mjerenja od 60° ima sjajnu površinu.

#### **Rezultati ispitivanja za V1**

Rezultati ispitivanja za uzorak V1 prikazani su na slici 26. Iz tablice i grafa zaključuje se da uzorak V1 za referentni kut mjerenja od 60° ima površinu visokog sjaja.

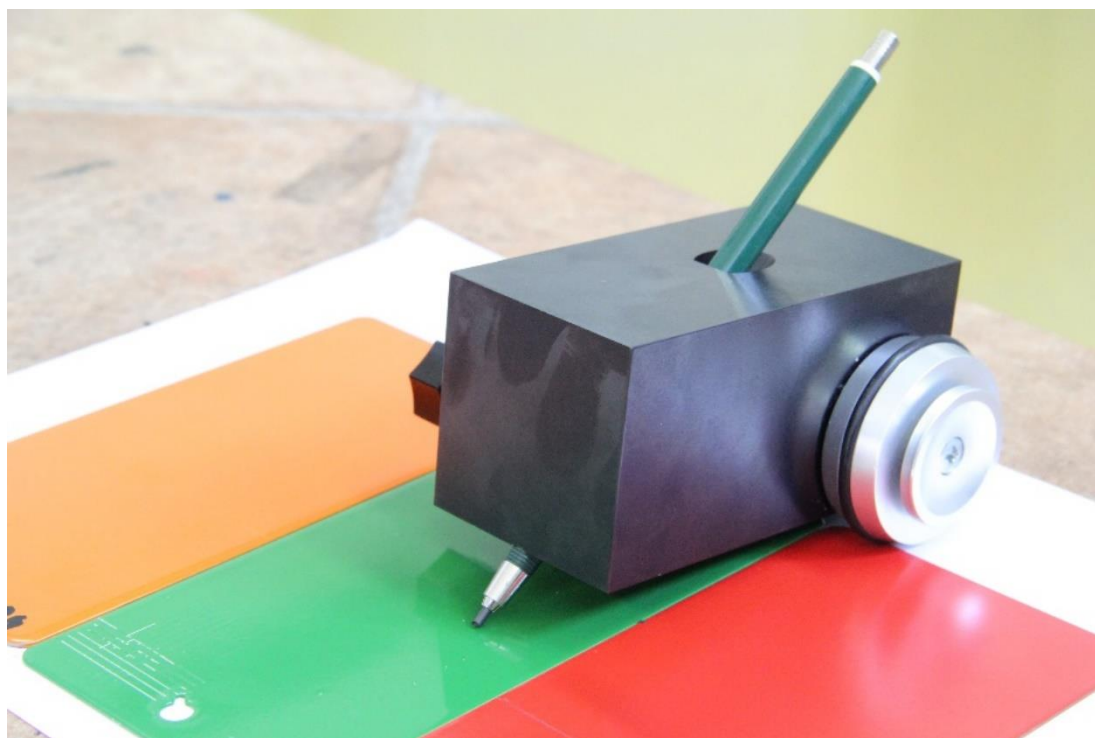
### 6.3. Ispitivanje tvrdoće premaza olovkama

Ispitivanje tvrdoće premaza provedeno je u skladu s normom ISO 15184. Ispitivanje je provedeno na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, u Laboratoriju za zaštitu materijala. Cilj ispitivanja je pomoću olovka, različitih tvrdoća, odrediti tvrdoću premaza. U tablici 19. su prikazane vrste olovka potrebnih za ispitivanje.

**Tablica 19. Specifikacije olovka za ispitivanje tvrdoće premaza [51]**

| <b>9B - B</b>                                         | <b>HB</b> | <b>F</b> | <b>H - 9H</b> |
|-------------------------------------------------------|-----------|----------|---------------|
| Najmanju tvrdoću predstavlja olovka 9B, a najveću 9H. |           |          |               |


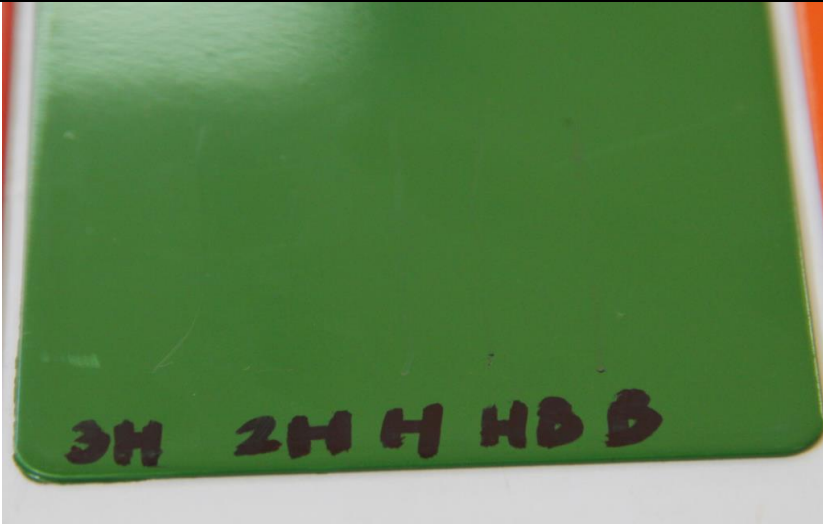
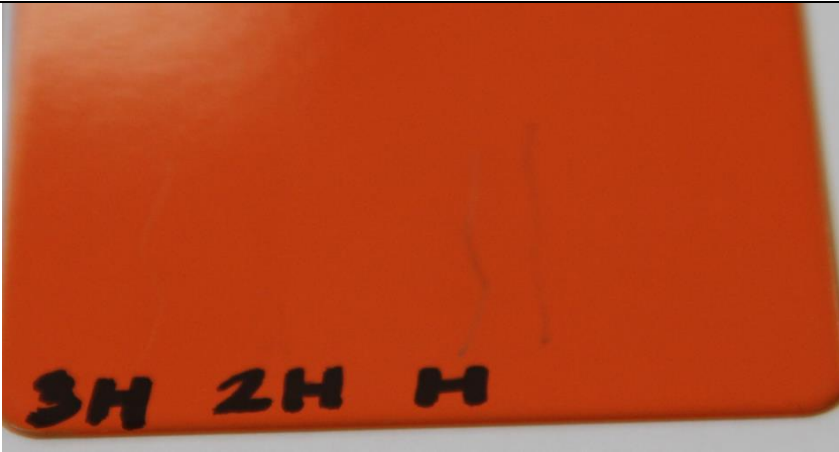
Ispitivanje tvrdoće provodi se pomoću uređaja Simex (slika 27.) koji fiksira olovku pod kutom od 45° što je potrebno za određivanje tvrdoće. Određivanje tvrdoće premaza ispituje se tako dugo dok olovka kojom ispituje ne ostavi trag na površini premaza. Za potrebe ovog ispitivanja krenulo se s olovkom tvrdoće 2H, a rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 20.



**Slika 27. Ispitivanje tvrdoće premaza uređajem Simex**



Tablica 20. Rezultati ispitivanja tvrdoće premaza

| Uzorak | Površina uzorka                                                                      | Rezultat ispitivanja |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| P4     |    | 2H                   |
| V1     |   | B                    |
| O4     |  | H                    |

Prema rezultatima iz tablice 20, najveću tvrdoću ima debeloslojni poliuretan P4 (2H) nakon čega slijede otapalni sustav O4 (H) i visokoučinkoviti vodorazrjeđivi sustav V1 (B).

#### 6.4. Ispitivanje otpornosti premaza na udar

Ispitivanje otpornosti premaza na udar provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Provedeno je prema normi EN ISO 6272-1. Ispitivanje se provodi pomoću uređaja tvrtke Elcometer prikazanog na slici 28.



**Slika 28. Ispitivanje otpornosti premaza na udar**

Mjerenje se zasniva na padu utega, težine 1 kg, pri čemu uteg ostavlja oštećenje na površini premaza. Potrebno je odabrati početnu visinu spuštanja utega nakon čega se promatra površina. U slučaju da nije došlo do pucanja premaza ispitivanje se zaustavlja i zapisuje se visina spuštanja utega što je ujedno i rezultat ispitivanja. Ako je došlo do pucanja ide se na sljedeću nižu vrijednost visine. Za potrebe ovog ispitivanja kod sva tri premaza kreće se s visinom od 50 cm. Površina nakon ispitivanja prikazana je na slici 29, a rezultati ispitivanja u tablici 21.





Slika 29. Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar

Iz slike 29. je vidljivo kako je za određenu visinu mjerenje ponovljeno kako bi se utvrdilo kako je točno ta visina rezultat ispitivanja otpornosti premaza na udar. Navedena vrijednost prikazana je u tablici 21. kao konačan rezultat ispitivanja.

Tablica 21. Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar

| Uzorak | Rezultat ispitivanja [cm] |
|--------|---------------------------|
| P4     | 17                        |
| O4     | 15                        |
| V1     | 40                        |

Prema rezultatima ispitivanja premaza najveću otpornost na udar ima visokoučinkoviti vodorazrjedivi sustav premaza V1 (40 cm), nakon čega slijede debeloslojni poliuretani P4 (17 cm) i otapalni sustav premaza O4 (15 cm).

### 6.5. Ispitivanje prionjivosti premaza

Ispitivanje prionjivosti premaza (Cross-cut test) je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Provedeno je u skladu s normom ISO 2409. Ispitivanje je provedeno na uzorcima prije ispitivanja (slana i vlažna komora), te uzorcima nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori (240 h).

Ispitivanje prionjivosti je provedeno na sobnoj temperaturi pri čemu je potrebno napraviti 6 zarezova s jedne i druge strane, slika 30.

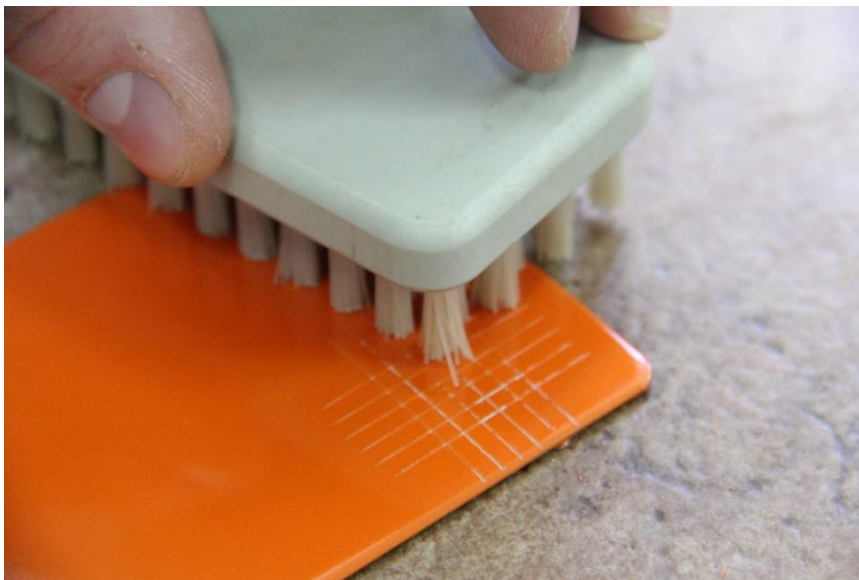


**Slika 30. Ispitivanje prionjivosti premaza Cross – cut testom**

Razmak između zarezova ovisi o debljini premaza, pa je u ovom slučaju zarez za određene uzorke sljedeći [51]:

- P uzorci – 61 µm do 120 µm – 2 mm razmaka
- O uzorci – 121 µm do 250 µm – 3 mm razmaka
- V uzorci - 121 µm do 250 µm – 3 mm razmaka.

Nakon što se naprave zarezi potrebno je površinu četkom očistiti kako bi se mogla nalijepiti ljepljiva traka, slika 31.



**Slika 31. Čišćenje površine**

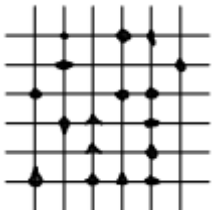
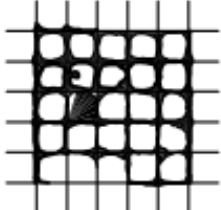
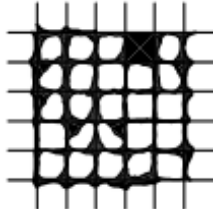
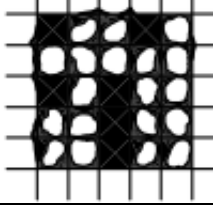
Na očišćenu površinu lijepi se traka prema slici 32.



**Slika 32. Uklanjanje ljepljive trake**

Nakon što se traka zalijepi potrebno je pričekati 5 minuta i pod kutom približno 60° lagano odlijepiti traku i ocijeniti prionjivost prema tablici 22.




Tablica 22. Ocjena rezultata Cross – cut testa prema normi ISO 2409 [52]

| Ocjena | Opis                                                                                    | Primjer                                                                               |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 0      | Nema nikakvih oštećenja površine                                                        | -                                                                                     |
| 1      | Mala oštećenja na presjeku zareza. Više od 5 % površine nije oštećeno.                  |    |
| 2      | Oštećenja na kutovima i presjeku zareza. Oštećeno više od 5 % a manje od 15 % površine. |    |
| 3      | Oštećenje premaza po rubovima i unutar kvadratića mrežice. Oštećenja između 15 – 35 %   |   |
| 4      | Oštećenja premaza od 35 – 65 %                                                          |  |
| 5      | Oštećenja koja se ne mogu opisati niti jednim od danih primjera.                        | -                                                                                     |

### 6.5.1. Rezultati ispitivanja prionjivosti premaza

U tablici 23. su prikazani rezultati ispitivanja za sustav debeloslojnog poliuretana (P).


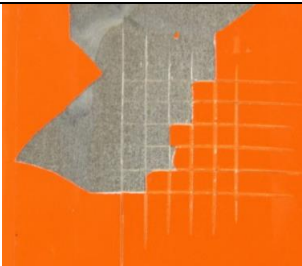
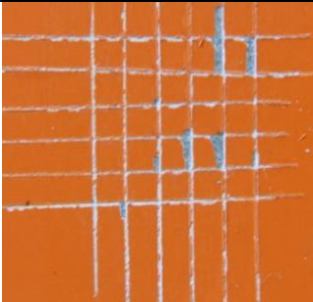
**Tablica 23. Rezultati ispitivanja za P - uzorke**

| UZORAK     | UVJETI<br>ISPITIVANJA | STANJE PREMAZA                                                                       | REZULTAT<br>PRIONJIVOSTI |
|------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| P - uzorci | Početni uzorak        |    | 1                        |
|            | Slana komora          |   | 1                        |
|            | Vlažna komora         |  | 1                        |

Prionjivost premaza nije se mijenjala tijekom 240 sati u slanoj i vlažnoj komori što znači da je premaz zadržao svoja svojstva s odličnim rezultatom.

U tablici 24. su prikazani rezultati ispitivanja za otapalni sustav premaza (O).

**Tablica 24. Rezultati ispitivanja za O – uzorke**

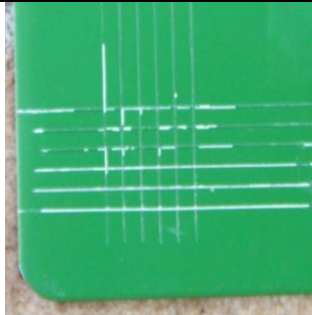
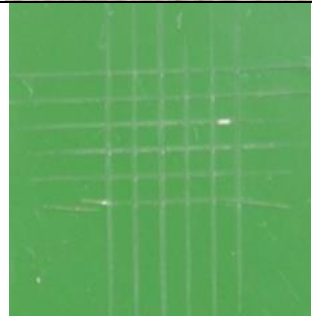
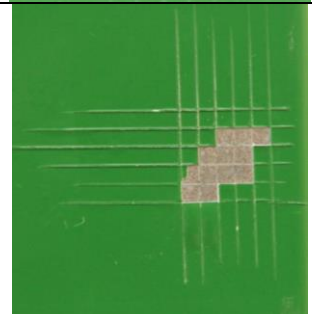
| UZORAK     | UVJETI<br>ISPITIVANJA | STANJE PREMAZA                                                                       | REZULTAT<br>PRIONJIVOSTI |
|------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| O - uzorci | Početni uzorak        |    | 2                        |
|            | Slana komora          |   | 4                        |
|            | Vlažna komora         |  | 2                        |

Iz tablice je moguće zaključiti kako se prionjivost premaza mijenjala tijekom ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori. Uzorak O ima bolju prionjivost nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori u odnosu na slanu komoru.



U tablici 25. su prikazani rezultati ispitivanja za visokoučinkovite vodorazrjedive premaze (V).

**Tablica 25. Rezultati ispitivanja za V – uzorke**

| UZORAK     | UVJETI<br>ISPITIVANJA | STANJE PREMAZA                                                                       | REZULTAT<br>PRIONJIVOSTI |
|------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| V - uzorci | Početni uzorak        |    | 1                        |
|            | Slana komora          |   | 1                        |
|            | Vlažna komora         |  | 4                        |

V uzorci su prikazali dobru prionjivost u slanoj komori, najnižu ocjenu za vlažnu komoru.

Iz priložnih rezultata slijedi zaključak da premaz P ima najbolju prionjivost za sva tri uvjeta ispitivanja zatim slijede V uzorci koji imaju lošu prionjivost nakon vlažne komore i O uzorci koji imaju najlošije ocjene za sva tri uvjeta ispitivanja.

## 6.6. Ispitivanje uzoraka izloženih uvjetima slane komore

Uvjetima slane komore podvrgnuti su uzorci P2, O2 i V4 prema normi ISO 7253. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, pomoću uređaja Ascott, model S450. Ascott S450 prikazan je na slici 33.



**Slika 33. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori Ascott S450**

Ispitivanje je provedeno u trajanju od 240 sati pri čemu je temperatura radnog prostora  $35 \pm 2$  °C.

Proces ispitivanja premaza sastoji se od nekoliko dijelova :

1. Priprema uzorka
2. Ispitivanje prema normi ISO 7253 i ASTM D1654
3. Ocjenjivanje stupnja korozije premazane površine (ASTM D 610-85)
4. Ocjenjivanje mjehuranja površine (ASTM D714 – 87)
5. Izračun ukupne antikorozivne efikasnosti premaza (ASTM D 714-87, ASTM D 610-85 i ASTM D 1654-92).



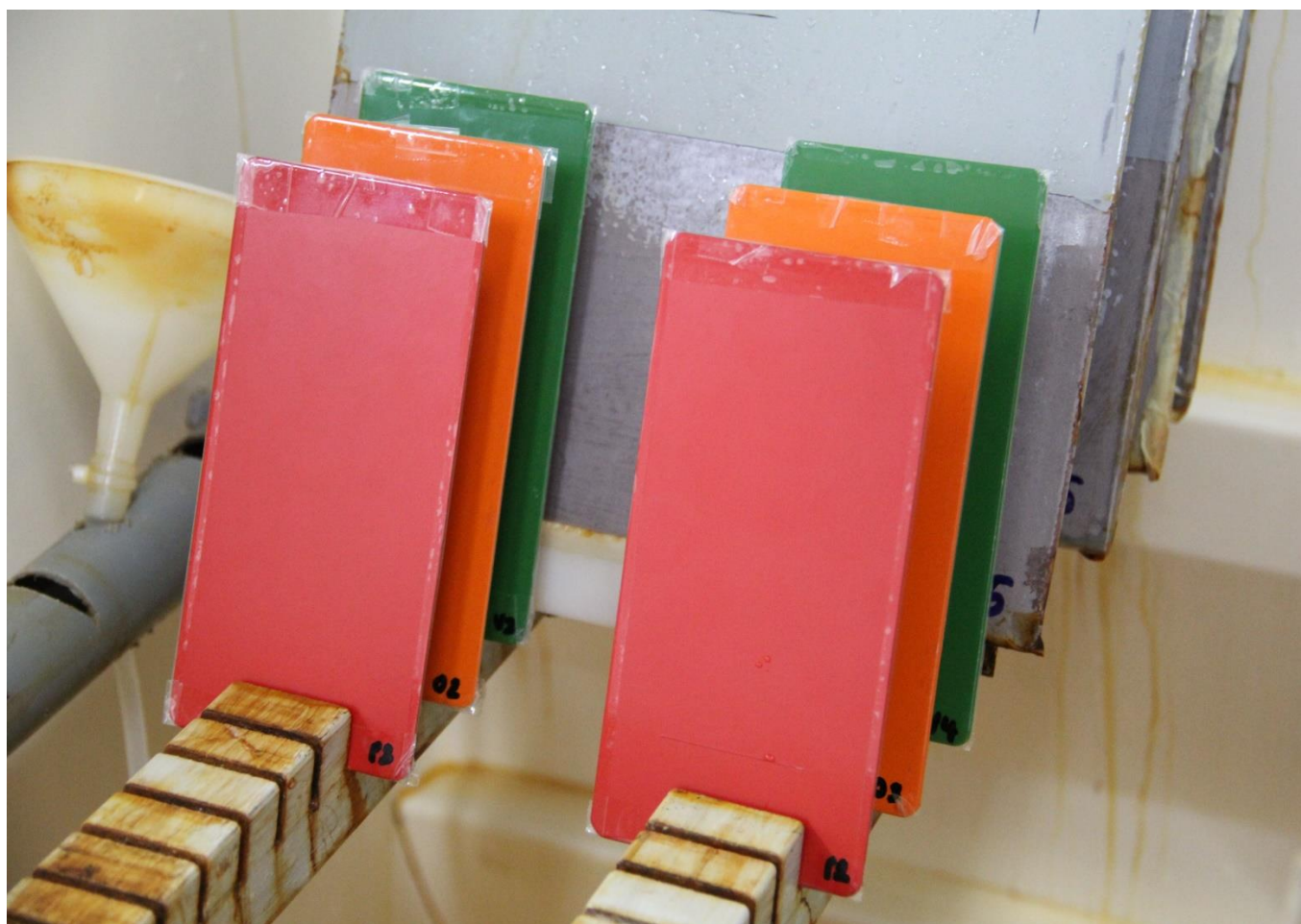
### 6.6.1. Priprema uzoraka

Kako bi se uzorci mogli podvrgnuti ispitivanju u slanoj komori potrebno ih je pripremiti. Kako su uzorci premazani samo s jedne strane pločice vrlo je važno da se druga strana zaštiti trakom kako ne bi došlo do korozijskih naslaga koje bi mogle utjecati na rad slane komore. Rubovi premaza također se lijepe ljepljivom trakom iz razloga što na rubovima pločice premaz može biti tanji u odnosu na ostatak površine tako da taj dio uzorka ne bi bio dobar za ispitivanje jer je veća vjerojatnost da će se pojaviti mjehuranje ili razaranje površine. Uzorci se zarezuju skalpelom kako bi se moglo provesti ispitivanje širenja korozije ispod premaza prema normi ISO 7253. Pripremljeni uzorci prikazani su na slici 34.



Slika 34. Uzorci pripremljeni za ispitivanje

Pripremljeni uzorci postavljaju se u slanu komoru prema parametrima prikazanim u početnom poglavlju, slika 35.



**Slika 35. Uzorci na stalku u slanoj komori, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB**

### 6.6.2. Ispitivanje širenja korozije ispod premaza oko ureza

Ispitivanje prema normi ISO 7253 provodi se na način da reznom oštricom napravi urez na površini premaza prije izlaganja uvjetima slane komore te se nakon ispitivanja taj dio uzorka promatra. Urez treba biti duljine minimalno 5 cm te se preporučuje da bude udaljen 2 cm od rubova površine. Rezultat ispitivanja proračunava se prema formuli 1. [53]:

$$M = \frac{C-W}{2} (1),$$

pri čemu je :

M – indeks korozivnosti površine

C – širina oštećenja

W – širina reza skalpela.

Na osnovi širenja korozije ispod premaza potrebno je dati ocjenu prema tablici 26.

**Tablica 26. Ocjenjivanje stupnja korozije oko ureza [54]**

| M [mm]    | Ocjena stupnja korozije oko ureza |
|-----------|-----------------------------------|
| 0 – 0.5   | 10                                |
| 0,5 – 1   | 9                                 |
| 1 – 2     | 8                                 |
| 2 – 3     | 7                                 |
| 3 – 5     | 6                                 |
| 5 – 7     | 5                                 |
| 7 – 10    | 4                                 |
| 10 – 13   | 3                                 |
| 13 – 16   | 2                                 |
| 16 i više | 1                                 |

#### 6.6.2.1. Rezultati ispitivanja

Nakon 240 sati izlaganja uvjetima slane komore, potrebno je pomoću alata odmaknuti dio premaza koji se odljuštio kako bi se mogla promatrati korozija nastala ispod površine premaza, slika 36. Uklonjeni dio premaza potrebno je odstraniti, a površinu osnovnog metala snimiti povećalom.

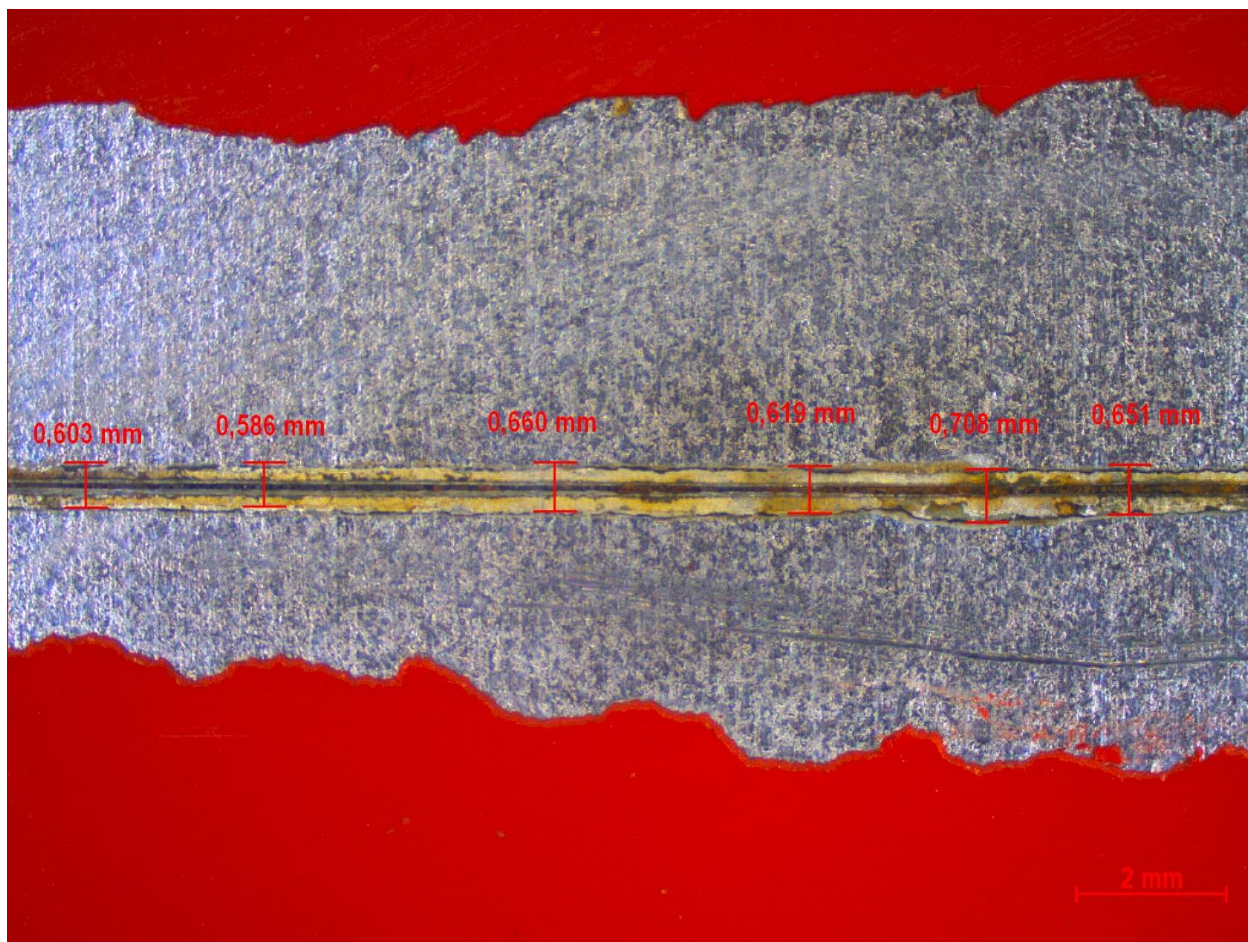


**Slika 36. Odstranjivanje premaza na mjestu ureza nakon 240 sati izlaganja uvjetima slane komore**



### Rezultati ispitivanja za debeloslojni poliuretan (P2)

Snimeljna površina prikazana je na slici 37., a rezultati ispitivanja dani u tablici 27.



Slika 37. Stanje ispod površine premaza P2 nakon 240 sati slane komore, stereomikroskop Leica MZ6

Tablica 27. Rezultati ispitivanja indeksa korozivnosti za P2

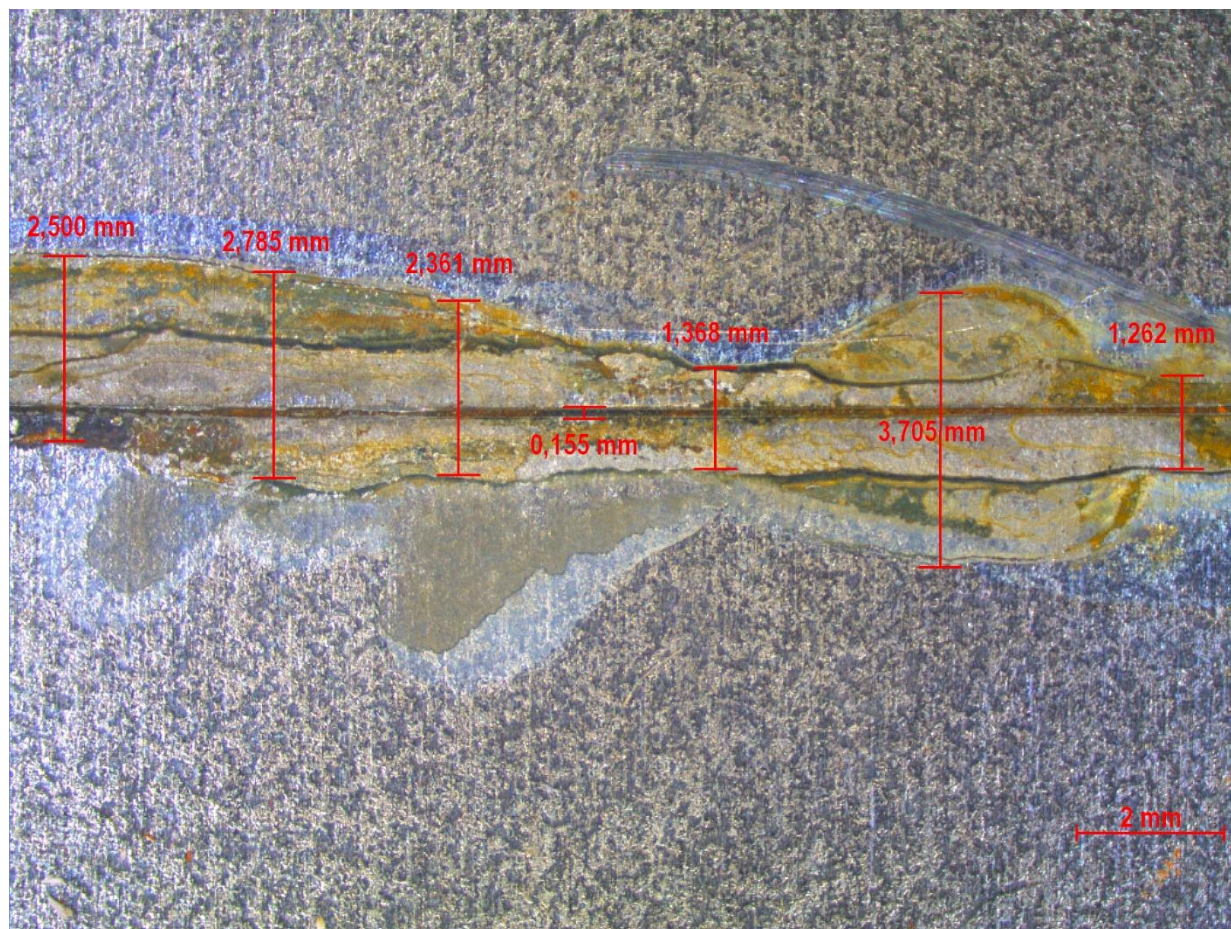
| Uzorak | Parametri                | Rezultat    |
|--------|--------------------------|-------------|
| P2     | W=0,155 mm<br>C=0,708 mm | M=0,2765 mm |

Za M=0,2765 mm ocjena stupnja korozije oko ureza, uzorka P2, jednaka je ocjeni 10 prema normi ASTM D1654.



### Rezultati ispitivanja za sustav otapalnog premaza (O2)

Snimljena površina prikazana je na slici 38., a rezultati ispitivanja dani u tablici 28.



Slika 38. Stanje ispod površine premaza O2 nakon 240 sati slane komore

Tablica 28. Rezultati ispitivanja indeksa korozivnosti za O2

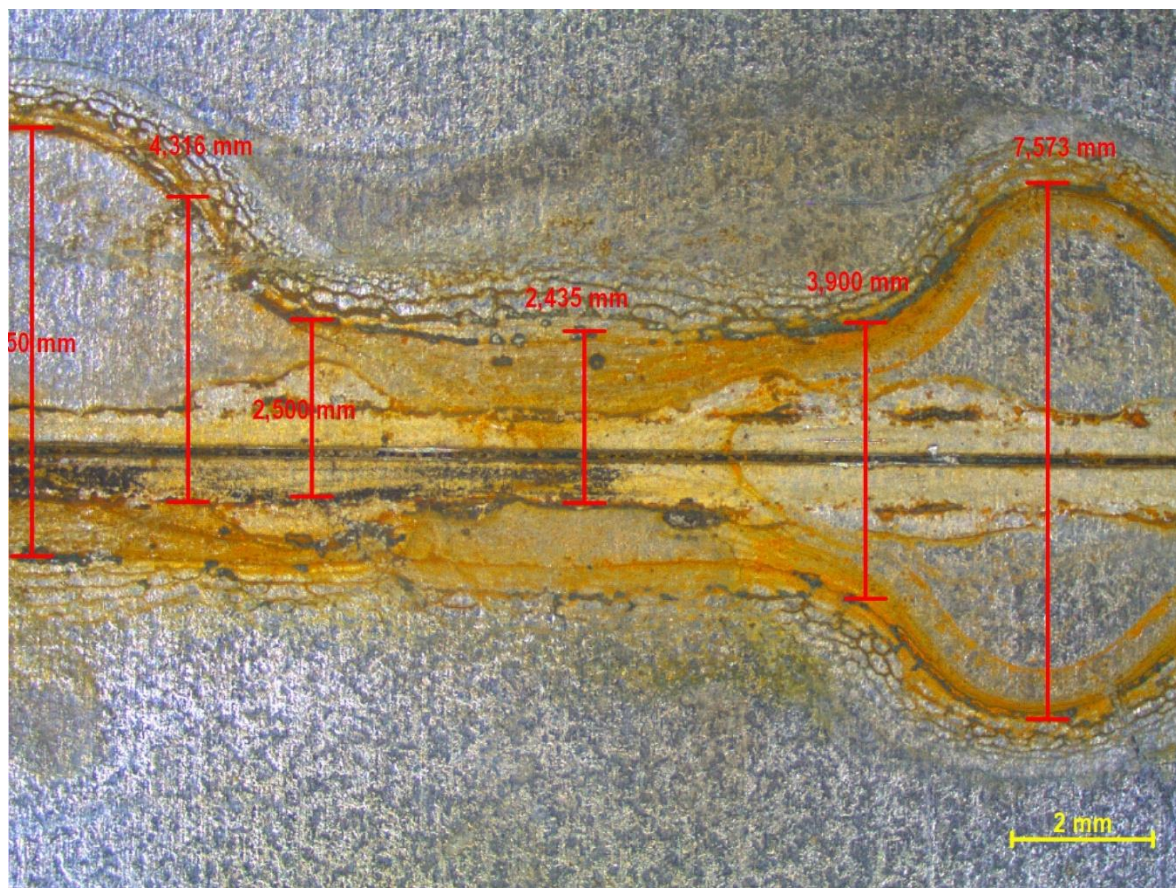
| Uzorak | Parametri                | Rezultat |
|--------|--------------------------|----------|
| O2     | W=0,155 mm<br>C=3,705 mm | M=1,775  |

Za M=1,775 mm ocjena stupnja korozije oko ureza, uzorka O2, jednaka je ocjeni 8 prema normi ASTM D1654.



### Rezultati ispitivanja za sustav visokoučinkovitog vodorazrjedivog premaza (V4)

Snimljena površina prikazana je na slici 39., a rezultati ispitivanja dani u tablici 29.



Slika 39. Stanje ispod površine premaza V4 nakon 240 sati slane komore

Tablica 29. Rezultati ispitivanja indeksa korozivnosti za V4

| Uzorak | Parametri                | Rezultat |
|--------|--------------------------|----------|
| V4     | W=0,155 mm<br>C=7,573 mm | M=3,709  |

Za M=3,709 mm ocjena stupnja korozije oko ureza, uzorka V4, jednaka je ocjeni 6 prema normi ASTM D1654.

### 6.6.3. Ocjenjivanje stupnja korozije prema ASTM D 610-85

Ocjenjivanje stupnja korozije se ocjenjuje prema normi ASTM D 610-85. A procjenjuje se za uzorke prikazane na slici 40.



Slika 40. Uzorci nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori

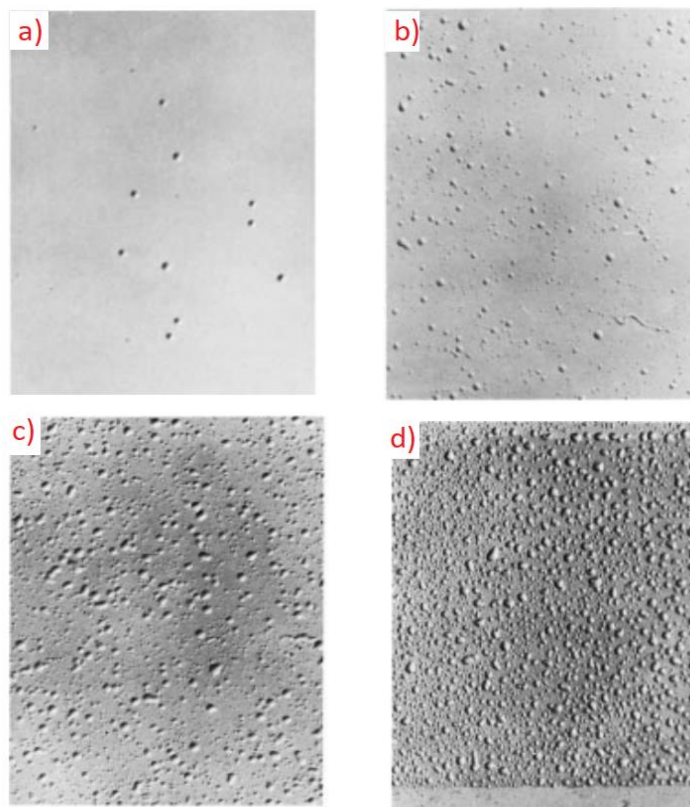
#### 6.6.3.1. Obrada rezultata

Rezultati ovog testa baziraju se na vizualnoj procjeni, a promatra se cijela površina premaza. Za moguće stupnjeve korozije dani su odgovarajući primjeri. Potrebno je odabrati koji stupanj korozije iz norme odgovara ispitanim uzorcima. Za sva tri ispitana uzorka vrijedi da nema nastanka korozije te se iz tablice očitava ocjena korozije. Raspon ocjena je od 0 – 10, pri čemu je ocjena za svaki od uzorka 10 i zaključuje se da je korozija manja ili jednaka 0,001 % [55].



#### 6.6.4. Ocjenjivanje stupnja mjehuranja

Mjehuranje površine određuje se prema normi D 714-87. Vizualno se uspoređuje mjehuranje površine prema normi s ispitnim uzorcima (slika 41.) i nakon toga se daje ocjena mjehuranja prema tablici 30.






Slika 41. Moguće stanje površine nakon izlaganja uvjetima slane komore [56]

Tablica 30. Ocjena mogućeg stanja površine nakon izlaganja uvjetima slane komore [56]

| Gustoća mjehuranja | Ocjena | Obrazloženje                                                                                                         |
|--------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) Rijetko         | 0-10   | Ocjene su od 0-10 pri čemu je 0 ocjena kod koje je najveća moguća gustoća mjehuranja, a 10 da uopće mjehuranja nema. |
| b) Srednje         |        |                                                                                                                      |
| c) Srednje gusto   |        |                                                                                                                      |
| d) Gusto           |        |                                                                                                                      |

Tablica 31. Rezultati ocjenjivanja stupnja mjehuranja

| Uzorak | Površina uzorka                                                                      | Ocjena |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| P2     |    | 10     |
| O2     |   | 10     |
| V4     |  | 10     |

Svi uzorci su pokazali odličnu otpornost (10) mjehuranju.

### 6.6.5. Izračun ukupne antikorozivne efikasnosti premaza

Izračun ukupne antikorozivne efikasnosti premaza određuje se prema ASTM D 714-87, ASTM D 610-85 i ASTM D 1654-92. Formula za izračun dana je u nastavku :

$$Ae = \frac{2A+2B+C}{5} (2),$$

pri čemu je [57]:

Ae – antikorozivna efikasnost premaza

A – stupanj mjehuranja površine

B – stupanj korozije

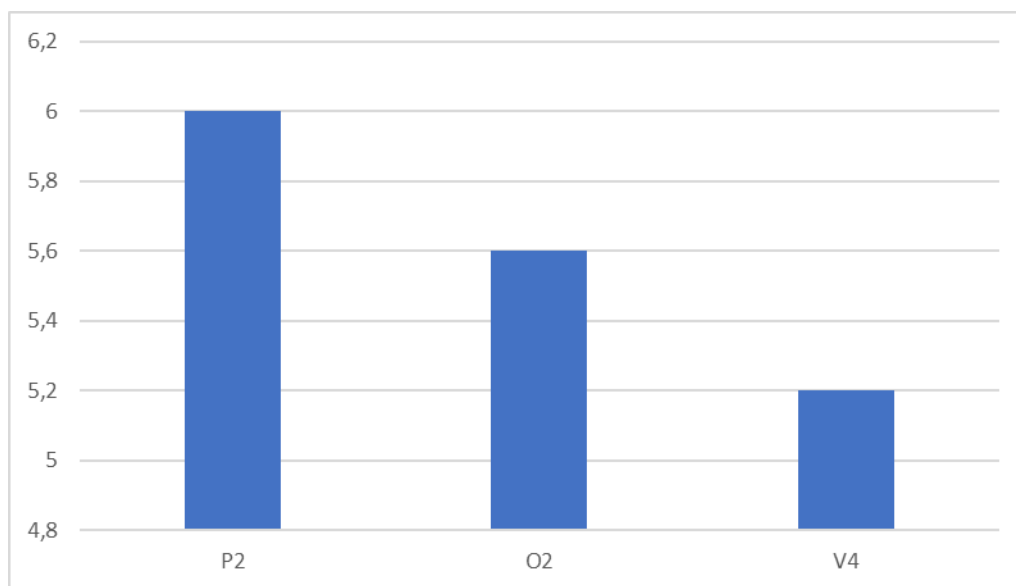
C – stupanj korozije oko ureza.

Navedeni podaci izračunati su u prethodnim točkama, a antikorozivna efikasnost za navedene premaze dana je u tablici 32.

**Tablica 32. Rezultati antikorozivne efikasnosti nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori**

| Uzorak | Vrijednosti parametara | Antikorozivna efektivnost |
|--------|------------------------|---------------------------|
| P2     | A=10<br>B=10<br>C=10   | Ae=6                      |
| O2     | A=10<br>B=10<br>C=8    | Ae=5,6                    |
| V4     | A=10<br>B=10<br>C=6    | Ae=5,2                    |

Rezultati antikorozivne efektivnosti također su prikazani grafom na slici 42.



**Slika 42. Rezultati antikorozivne efektivnosti nakon 240 sati ispitivanja u slanoj komori**

Antikorozivna efikasnost premaza je ocjena koja u obzir uzima stupanj mjehuranja, stupanj korozije i stupanj korozije oko ureza. Što je vrijednost veća to je bolja otpornost prema pojavi korozije uslijed izlaganja uvjetima slane komore. Najbolju antikorozivnu efikasnost pokazao je uzorak P2 s ocjenom 6 zatim slijedi O2 s ocjenom 5,6 i V4 s ocjenom 5,2.

### 6.7. Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori

Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, pomoću uređaja Humidity cabinet model AB6 prikazanog na slici 43. Temperatura ispitivanja je  $40 \pm 3$  °C, a relativna vlažnost zraka 100 %. Ispitivanju su podvrgnuti uzorci O1, P1 i V2, a vrijeme trajanja ispitivanja je 240 sati.



**Slika 43. Ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori Humidity cabinet model AB6**

Proces ispitivanja u vlažnoj komori sastoji se od sljedećih dijelova:

1. Priprema uzoraka
2. Ocjenjivanje mjehuranja površine
3. Ocjenjivanje korozije podloge
4. Obrada rezultata.

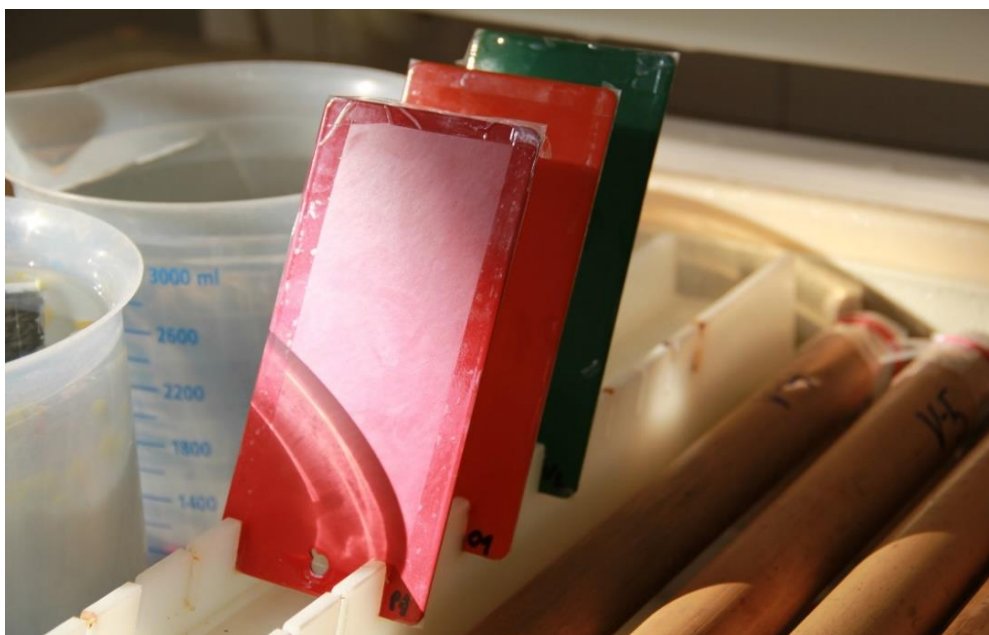
### 6.7.1. Priprema uzoraka

Na slici 44. su prikazani pripremljeni uzorci za ispitivanje u vlažnoj komori. Uzorci su oblijepljeni ljepljivom trakom po rubovima i sa strane gdje osnovni metal nije premazan zbog mogućnosti produkata korozije koji bi mogli utjecati na rad vlažne komore.



**Slika 44. Uzorci spremni za ispitivanje u vlažnoj komori**

Na slici 45. su prikazani uzorci postavljeni na stalak u vlažnoj komori.

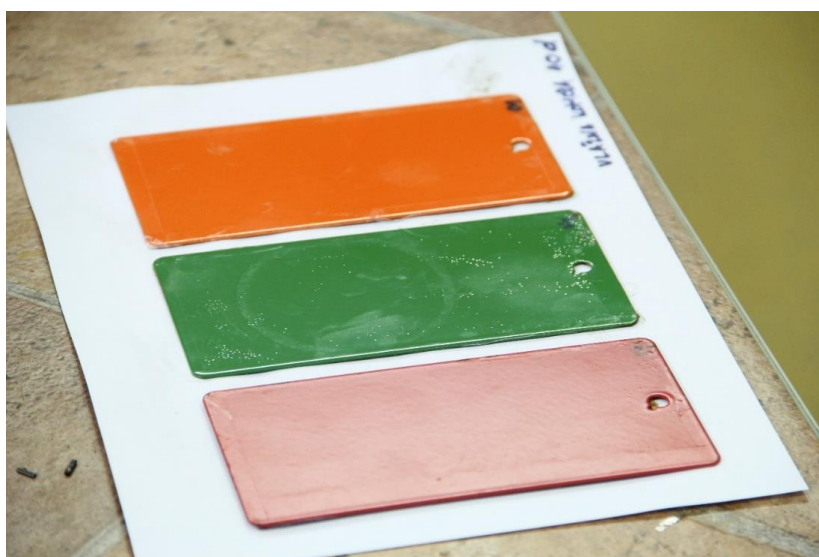


**Slika 45. Uzorci postavljeni na stalak u vlažnoj komori**

### 6.7.2. Ocjenjivanje mjehuranja površine

Mjehuranje površine premaza određuje se prema normi D 714-87. Vrijedi i za slanu i za vlažnu komoru. Vizualno se uspoređuje mjehuranje površine prema normi s ispitnim uzorcima i nakon toga se daje ocjena mjehuranja prema tablici.

Na slikama 46. i 47. je prikazano stanje sva tri premaza nakon 240 sati ispitivanja. Upravo prema tom stanju je provedeno ispitivanje.



Slika 46. Stanje uzoraka nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori






Slika 47. Uzorci nakon 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori



Rezultati ispitivanja dani su u tablici 33.

**Tablica 33. Ocjena mjehuranja nakon 240 sati izlaganja uvjetima vlažne komore**

| Uzorak | Površina uzorka                                                                      | Ocjena |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| P1     |    | 9      |
| O1     |   | 10     |
| V2     |  | 7      |



Rezultati ispitivanja mjehuranja prema normi ASTM D610 – 85, za ispitane uzorke prikazane na slici 47., nakon 240 sati ispitivanja dani su u nekoliko sljedećih redaka:

- mjehuranja uzorka P1 ocjenjeno je s ocjenom devet a označuje vrlo rijetko pojavljivanje mjehuranja
- mjehuranje uzorka O1 označeno je s ocjenom deset što znači da uopće nema mjehuranja
- mjehuranje uzorka V2 označeno je s ocjenom 7 što predstavlja rijetko mjehuranje.

### 6.8. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Ispitivanju elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS), u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, podvrgnuti su uzorci navedeni u tablici 34. Ispitivanja su provedena na uređaju VersaSTAT 3, proizvođača AMTEK, USA, uz prikladan software VersaSTUDIO v2.44. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom periodički je praćeno stanje otpora premaza tijekom i nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori.

**Tablica 34. Uzorci ispitani elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom**

| <b>UZORAK</b> | <b>UVJETI<br/>ISPITIVANJA</b> | <b>VRIJEME IZLAGANJA UVJETIMA SLANE I<br/>VLAŽNE KOMORI</b> |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| P3            | Slana komora                  | 240 sati                                                    |
| P1            | Vlažna komora                 | 240 sati                                                    |
| O2            | Slana komora                  | 240 sati                                                    |
| O1            | Vlažna komora                 | 240 sati                                                    |
| V3            | Slana komora                  | 240 sati                                                    |
| V2            | Vlažna komora                 | 240 sati                                                    |

Ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno je u 5 % otopini NaCl – a za slanu komoru, a u vodovodnoj vodi za vlažnu komoru. Referentna i protuelektroda izrađene su od materijala Hastalloy C276 čiji je potencijal +0,223 u odnosu na vodikovu elektrodu. Radnu elektrodu predstavlja mjerni uzorak. Ostali parametri kao što su frekvencija, amplituda, broj točaka, gustoća materijala uzorka i površina ispitivanja su, zbog preglednosti, prikazani u tablici 35.

Tablica 35. Parametri EIS ispitivanja

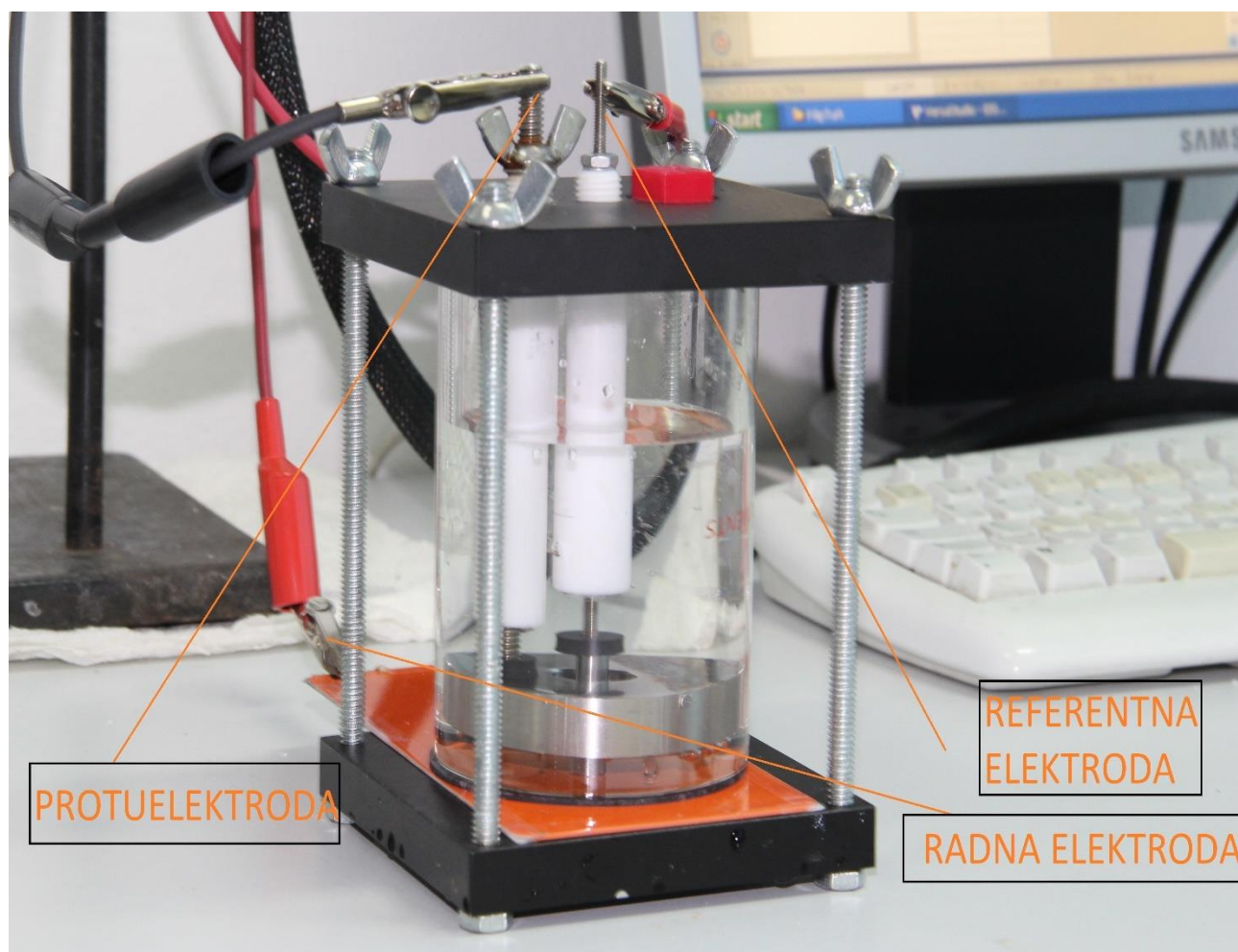
| PARAMETRI                 | IZNOS  | MJERNA JEDINICA   |
|---------------------------|--------|-------------------|
| Početna frekvencija       | 100000 | Hz                |
| Konačna frekvencija       | 0,1    | Hz                |
| Amplituda                 | 10     | mV                |
| Broj točaka               | 30     | -                 |
| Broj točaka po dekadi     | 10     | -                 |
| Površina ispitivanja      | 45     | cm <sup>2</sup>   |
| Gustoća materijala uzorka | 7,90   | kg/m <sup>3</sup> |

Oprema za ispitivanje elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazana je na slici 48.



Slika 48. Oprema za EIS ispitivanje

Na slici 48. se u donjem lijevom kutu nalazi ispitna ćelija koja omogućuje prikazivanje svojstva na granicama između premaza, osnovnog metala i elektrolita. Ispitna ćelija se sastoji od već prije nabrojanih elektroda, dvije gumene brtve koje sprječavaju izlazak elektrolita iz ćelije, plastične posude u obliku valjka visine 10,5 cm i četiri stezne matice. Vrlo je važno da se uzorci prije ispitivanja osuše, a dio uzorka (donji dio) koji nije premazan očisti od mogućih produkata korozije kako ne bi došlo do neispravnog mjerenja. Detaljni prikaz ispitne ćelije prikazan je na slici 49.



**Slika 49. Ispitna ćelija**

Svaki od uzorka tijekom ispitivanja EIS – a je izložen uvjetima slane i vlažne komore što je prikazano u prethodnom poglavlju. U 240 sati izlaganja napravljeno je sedam mjerenja kako u slanoj tako i u vlažnoj komori.

### 6.8.1. Izbor odgovarajućeg električnog kruga

Uređajem VersaSTAT 3 i softwareom Versastudio mjere se parametri (između početne i konačne frekvencije prikazane u tablici 35.) pomoću kojih se dobivaju odgovarajući Bodeovi i Nyquistovi dijagrami. Kao što je od ranije poznato da svakom premazu odgovara određeni električni krug, podaci dobiveni iz programa Versastudio se obrađuju u programu ZsimpWin u svrhu pronalaska odgovarajućeg električnog kruga. Električni krugovi korišteni u ovom ispitivanju prikazani su u sljedećih nekoliko redaka.

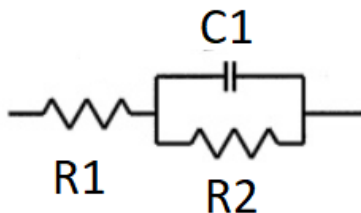
**Osnovni ekvivalentni električni krug** se sastoji od tri komponente prikazane na slici 50. pri čemu je:

$R_1$  - otpor elektrolita

$R_2$  – otpor premaza

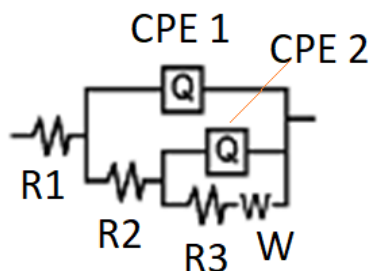
$C_1$  – kapacitet premaza.

Ovakav strujni krug se koristi u slučaju kada nije došlo do probijanja elektrolita do osnovnog metala pa se često koristi u početnim satima (danim) ispitivanja.



Slika 50. Osnovni električni strujni krug

Na slici 51. prikazan je još jedan korišten odgovarajući električni krug. Kod ovog električnog kruga dolazi do probijanja elektrolita do osnovnog metala, pri čemu se javlja komponenta W odnosno Warburgova impedancija prouzročena difuzijom. Difuzija je miješanje dviju propusnih tvari kroz njihovu propusnu membranu, što u ovom slučaju objašnjuje prodor elektrolita do osnovnog metala.



**Slika 51. Strujni krug korišten za potrebe ispitivanja**

Električni strujni krug prikazan na slici 51. se sastoji od 6 komponentni pri čemu je:

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $F/cm^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $F/cm^2$ ]

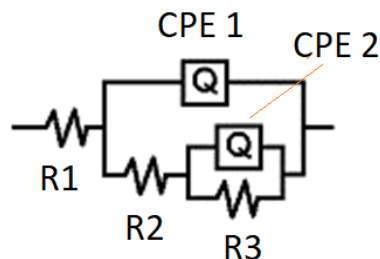
$R_1$  - otpor elektrolita [ $\Omega cm^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega cm^2$ ]

$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega cm^2$ ]

$W$ - Warburgova impedancija prouzročena difuzijom [ $\Omega cm^2$ ]

Vrlo sličan ovom strujnom krugu je strujni krug na slici 52.



**Slika 52. Strujni krug korišten za potrebe ispitivanja**

Električni strujni krug prikazan na slici 52. sastoji se od 5 komponentni pri čemu je:

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $F/cm^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $F/cm^2$ ]

$R_1$  - otpor elektrolita [ $\Omega cm^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega cm^2$ ]

$R_3$  - otpor osnovnog metala [ $\Omega cm^2$ ]

Gdje je opis strujnog kruga jednak onom na slici 50. no bez Warburgove impedancije.

Posljednji korišteni strujni krug prikazan je na slici 53. Strujni krug se sastoji od 6 komponenta. Pri čemu je :

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $F/cm^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $F/cm^2$ ]

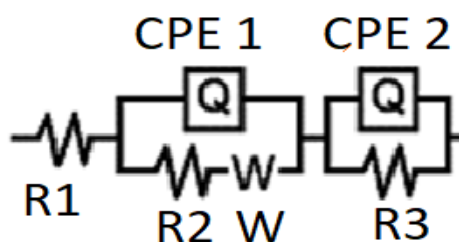
$R_1$  - otpor elektrolita [ $\Omega cm^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega cm^2$ ]

$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega cm^2$ ].

Ovaj strujni krug također ima Warburgovu impedanciju što znači da je došlo do difuzije.

Kapacitet dvosloja i kapacitet premaza jednaki su onima u prethodnim strujnim krugovima.



Slika 53. Strujni krug korišten za potrebe ispitivanja.

### 6.8.2. Rezultati ispitivanja

Pronalaskom odgovarajućeg električnog kruga moguće je uz program ZsimpWin pronaći vrijednosti kapaciteta i otpora strojnog kruga na način da se krivulje Bodeovog i Nyquistovog dijagrama poklapaju s krivuljama odgovarajućeg električnog kruga. Rezultate ovog ispitivanja moguće je podijeliti u dvije skupine prema uvjetima ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori.

### 6.8.3. Rezultati ispitivanja za uzorke iz vlažne komore

#### 6.8.3.1. Ispitivanje otpora premaza od 0 do 168 sati

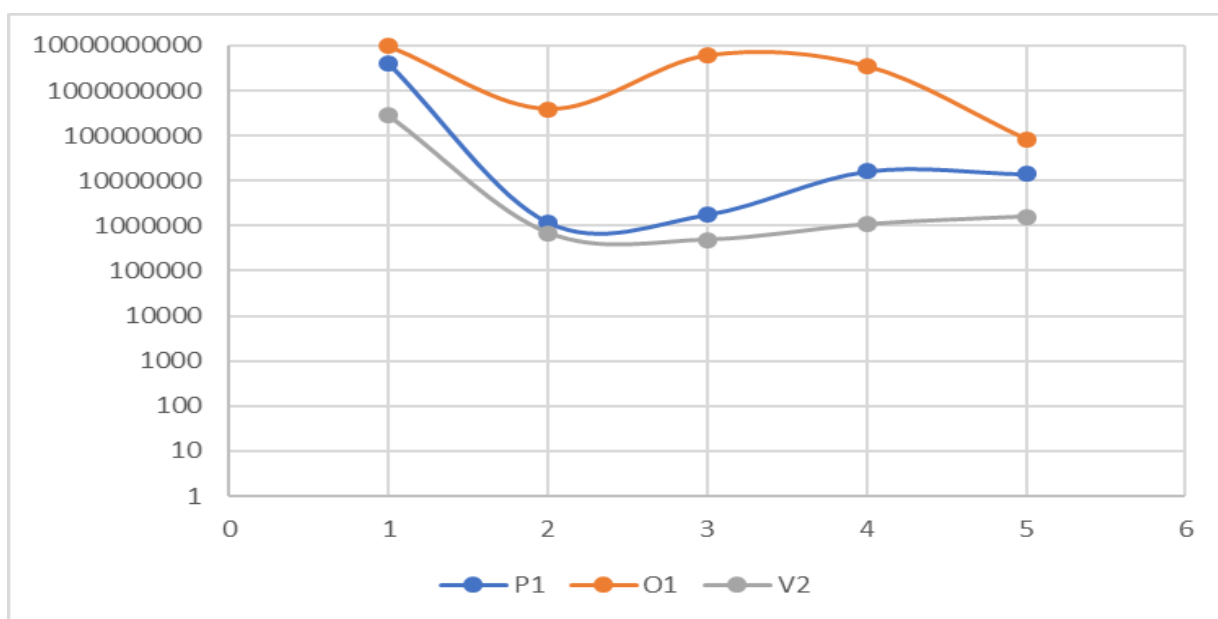
Prema tablici 34. uzorci P1, O1 i V2 su za vrijeme EIS ispitivanja izloženi uvjetima vlažne komore. Parametri ispitivanja su jednaki onima u tablici 35. pri čemu je elektrolit vodovodna voda, a ispitna ćelija je napunjena do pola volumena elektrolitom. Za mjerenja nakon 24, 48, 96 i 168 sati premaz se ponašao kao osnovni ekvivalentni električni strujni krug pri čemu se otpor premaza mijenjano prema tablici 36.

**Tablica 36. Otpor premaza tijekom 96 sati ispitivanja za osnovni električni strujni krug**

|       | <b>P1</b> | <b>O1</b> | <b>V2</b> | <b>MJERNA<br/>JEDINICA</b> |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|
| 0 h   | 3900      | 9880      | 278       | $M\Omega/cm^2$             |
| 24 h  | 1,18      | 390       | 0,69      | $M\Omega/cm^2$             |
| 48 h  | 1,77      | 6250      | 0,49      | $M\Omega/cm^2$             |
| 96 h  | 16        | 3600      | 1,08      | $M\Omega/cm^2$             |
| 168 h | 14        | 82        | 1,6       | $M\Omega/cm^2$             |

Kako bi se lakše interpretirali podaci vrlo je važno ovu tablicu prikazati dijagramom. Radi jasnijeg prikaza rezultati otpora premaza prikazani su u logaritamskom mjerilu, slika 54.





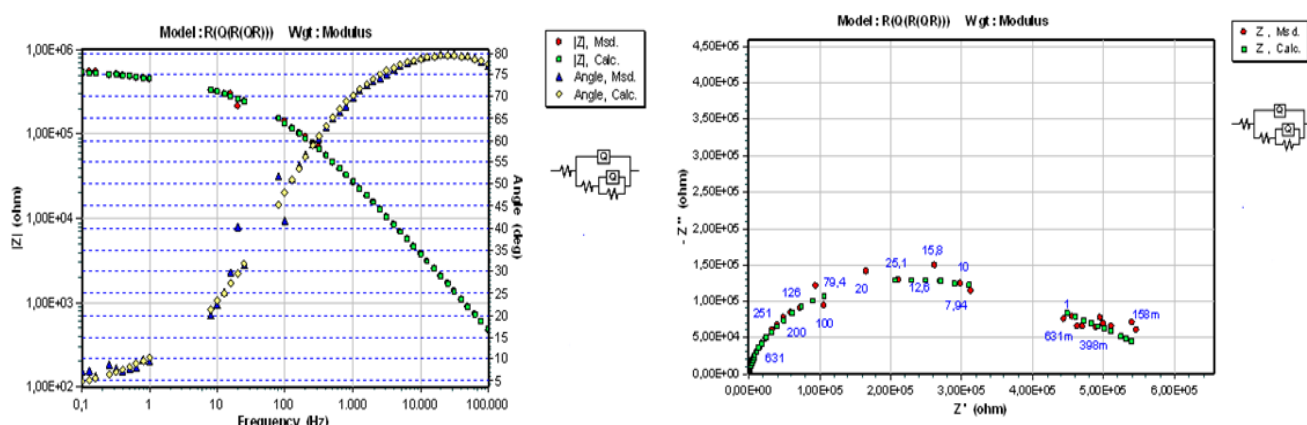
**Slika 54. Otpor premaza uzorka P1, O1 i V2**

Iz dijagrama je vidljivo kako premaz O1 ima najviši otpor nakon 168 sati ispitivanja u vlažnoj komori, dok vodorazrjedivi premaz ima najmanji. Otpor elektrolita je zanemariva vrijednost u odnosu na otpor premaza. Vrlo je važno naglasiti kako za vrijeme ispitivanja do 168 sati nije došlo do probijanja elektrolita do osnovnog metala, a ni do pojave mjehuranja kod nijednog uzorka.

### 6.8.3.2. Ispitivanje otpora premaza nakon 216 i 240 sati

#### Ispitivanje za P1 nakon 216 sati

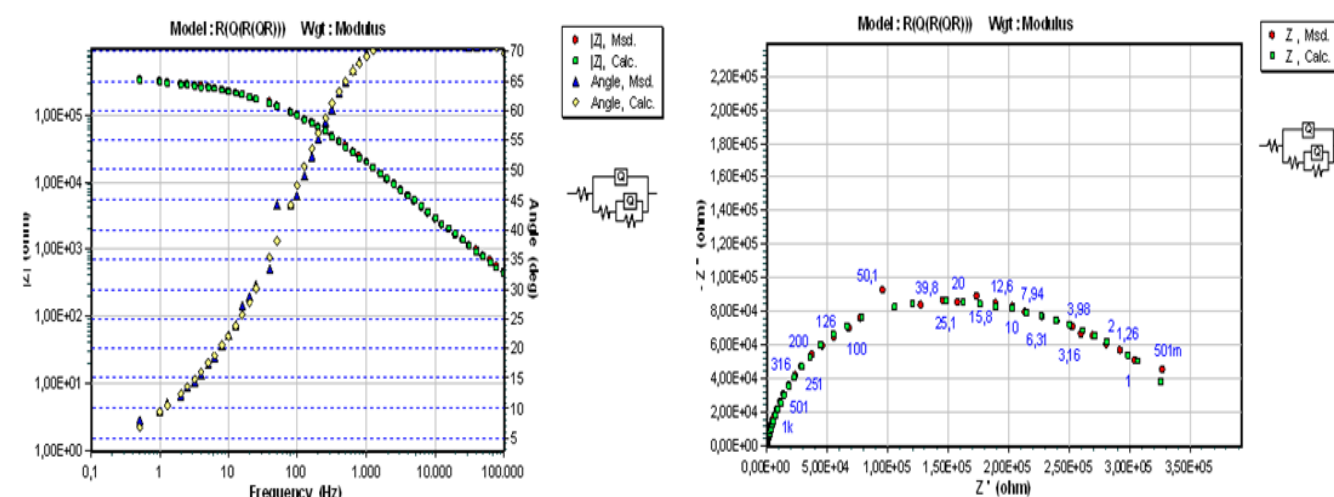
Na slici 55. prikazani su fitani Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak P1 nakon 216 sati ispitivanja. U svim sljedećim dijagramima zelenim točkama prikazana će biti fitana vrijednost, a crvenim točkama izmjerena vrijednost.



Slika 55. Bodeov (lijevo) i Nyquistov dijagram (desno) za P1 nakon 216 h ispitivanja

#### Ispitivanje za P1 nakon 240 sati

Na slici 56. prikazani su fitani Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak P1 nakon 240 sati ispitivanja.



Slika 56. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za P1 nakon 240 h

Vidljivo je iz dijagrama kako odabrani električni strujni krug odgovara navedenom premazu jer se fitana i izmjerena vrijednost poklapaju.

Kako bi se detaljnije mogli obraditi ovi dijagrami u tablici 37. su dane izmjerene vrijednosti. Čelije u tablici obojene u crveno predstavljaju rezultat mjerenja nakon 216 sati, a bijele nakon 240 sati ispitivanja.

**Tablica 37. Rezultati ispitivanja uzorka debeloslojnog poliuretana P1 nakon 216 i 240 sati ispitivanja**

| $R_2$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $R_1$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $CPE_1$                          |       | $CPE_2$                          |       |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
|                               |                               | $Q_1$ [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ] | $n_1$ | $Q_2$ [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ] | $n_2$ |
| 6,179x10 <sup>5</sup>         | 6,9x10 <sup>5</sup>           | 3,688x10 <sup>-7</sup>           | 0,36  | 9,948x10 <sup>-8</sup>           | 0,917 |
| 1.92x10 <sup>5</sup>          | 1,71x10 <sup>5</sup>          | 8,17x10 <sup>-7</sup>            | 0.5   | 3,34x10 <sup>-8</sup>            | 0.835 |

Pri čemu je :

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

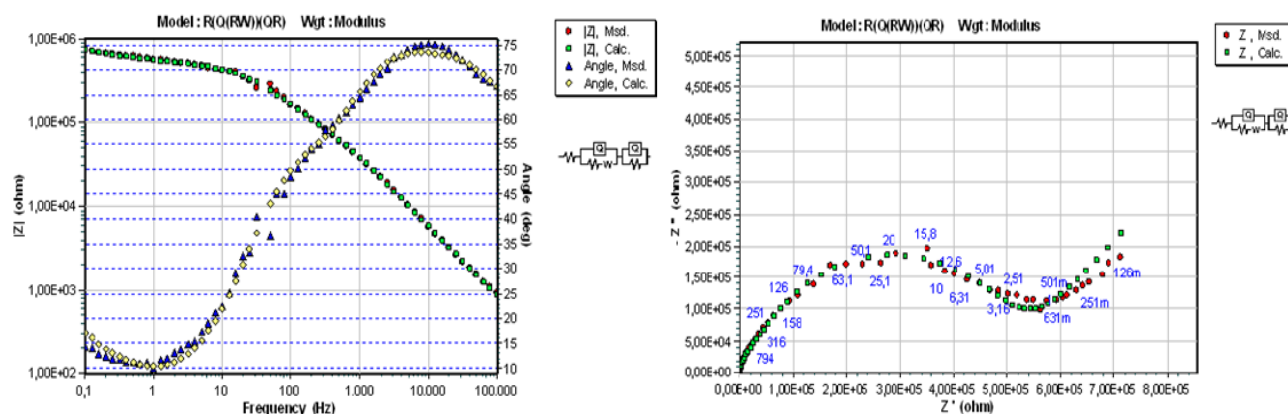
$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

$n$  – svojstva kapacitivnog sloja

Iz tablice 38. vidljivo je kako je premaz zadržao svoj otpor između 216 i 240 sati ispitivanja jer mu se red veličine nije mijenjao. Isto vrijedi za otpor osnovnog metala i kapacitete dvosloja i premaza. Tijekom ispitivanja nije bilo pojave mjehuranja površine premaza.

### Ispitivanje za otapalni sustav premaza O1 nakon 216 sati

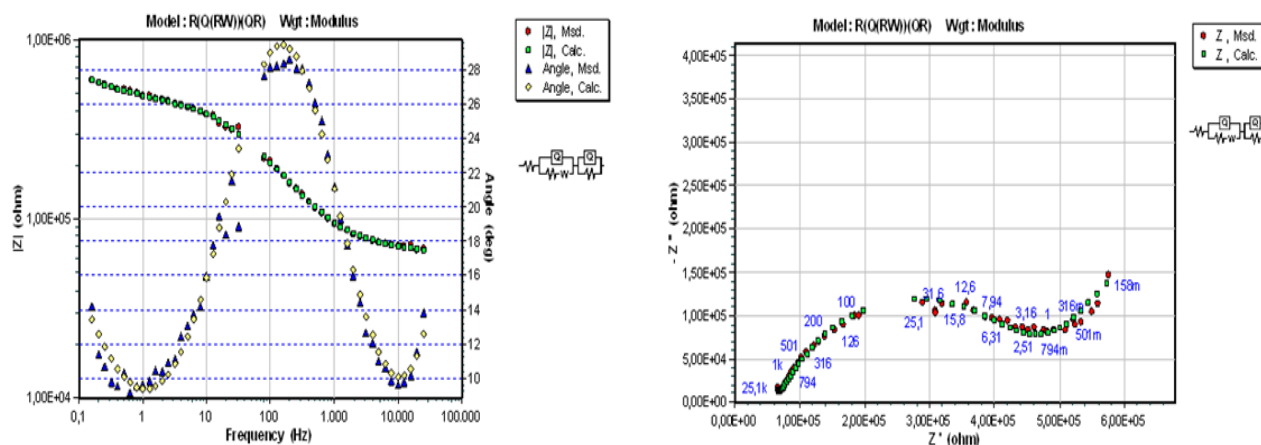
Na slici 57. su prikazani Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak O1 nakon 216 sati ispitivanja.



Slika 57. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O1 nakon 216 sati ispitivanja

### Ispitivanje za otapalni sustav premaza O1 nakon 240 sati

Na slici 58. su prikazani Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak O1 nakon 240 sati ispitivanja.



Slika 58. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O1 nakon 240 sati ispitivanja

Iz dijagrama je vidljivo kako odabrani električni strujni krug odgovara ispitanoj uzorku. U tablici su prikazani podaci pomoću kojih će se stanje premaza bolje opisati.

Tijekom ispitivanja, nije došlo do pojave mjehuranja površine premaza. Čelije u tablici 38. obojene u crveno predstavljaju rezultat mjerenja nakon 216 sati, a bijele nakon 240 sati ispitivanja.

**Tablica 38. Rezultati ispitivanja uzorka O1 nakon 216 i 240 sati ispitivanja**

| $R_2$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $R_3$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $CPE_1$                          |                       | $CPE_2$                          |       | $W$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-------|-----------------------------|
|                               |                               | $Q_1$ [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ] | $n_1$                 | $Q_2$ [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ] | $n_2$ |                             |
| 4,78x10 <sup>5</sup>          | 2,31x10 <sup>4</sup>          | 3,79x10 <sup>-8</sup>            | 7,90x10 <sup>-1</sup> | 1,06x10 <sup>-8</sup>            | 1     | 4,17 x10 <sup>-6</sup>      |
| 3,87x10 <sup>5</sup>          | 6,44x10 <sup>4</sup>          | 7,35x10 <sup>-8</sup>            | 6,60x10 <sup>-1</sup> | 1,56x10 <sup>-8</sup>            | 1     | 5,52 x10 <sup>-6</sup>      |

Pri čemu je :

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ]

$R_1$  - otpor elektrolita [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

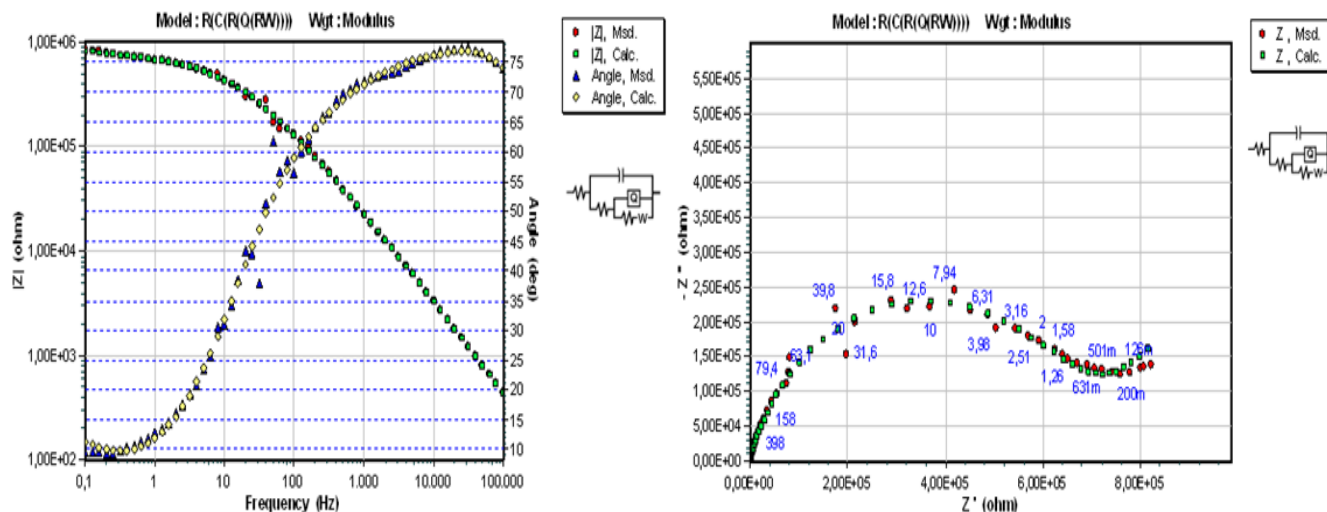
$W$ - Warburgova impedancija prouzročena difuzijom [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

$n$  – svojstva kapacitivnog sloja

Rezultati iz tablice ukazuju kako se otpor premaza nije promijenio između 216 i 240 sati ispitivanja. Isto vrijedi za otpor osnovnog metala i kapacitet premaza. Došlo je do difuzije, a njena se veličina nije mijenjala tijekom ispitivanja. Povećanje kapaciteta dvosloja ukazuje na veću količinu elektrolita u dodiru s osnovnim metalom [44].

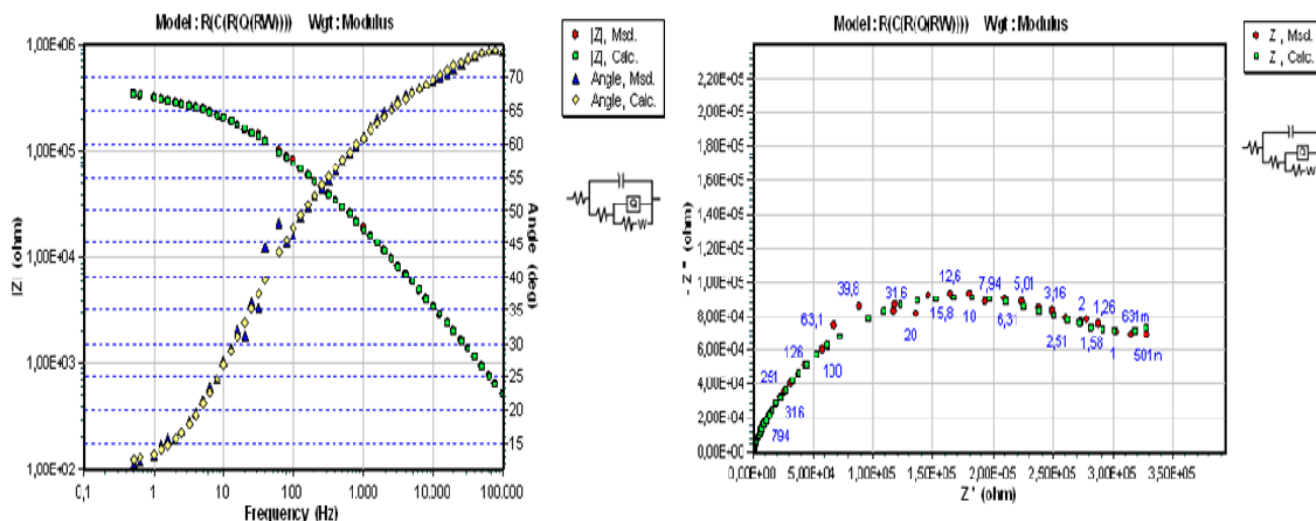
## Ispitivanje otpora visokoučinkovitog vodorazrjedivog premaza nakon V2 nakon 216 sati ispitivanja

Na slici 59. su prikazani Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak V2 za 216 sati ispitivanja.



Slika 59. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V2 nakon 216 sati ispitivanja

Na slici 60. su prikazani Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak V2 nakon 240 sati ispitivanja.



Slika 60. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V2 nakon 240 sati ispitivanja

Iz dijagrama je vidljivo kako električni strujni krug odgovara sastavu vodorazrjedivog premaza premaza V2. Nakon 216 sati ispitivanja vidljivi su znakovi mjehuranja. U tablici 40. su prikazani podaci mjerenja nakon 216 i 240 sati.

Ćelije u tablici 39. obojene u crveno predstavljaju rezultat mjerenja nakon 216 sati, a bijele nakon 240 sati ispitivanja.

**Tablica 39. Rezultati ispitivanja uzorka V2 nakon 216 i 240 sati ispitivanja**

| $R_2$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $R_3$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $CPE_2$                    |       | $C$ [F/cm <sup>2</sup> ] | $W$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------|--------------------------|-----------------------------|
|                               |                               | $Q_1$ [F/cm <sup>2</sup> ] | $n_1$ |                          |                             |
| 7,03x10 <sup>5</sup>          | 2,41x10 <sup>3</sup>          | 7,063x10 <sup>-8</sup>     | 0,067 | 3,58x10 <sup>-9</sup>    | 6,49x10 <sup>-6</sup>       |
| 3,21x10 <sup>5</sup>          | 8,305x10 <sup>4</sup>         | 1,94x10 <sup>-7</sup>      | 0,6   | 2,68x10 <sup>-9</sup>    | 8,84x10 <sup>-6</sup>       |

Pri čemu je:

$C$  – kapacitet premaza [F/cm<sup>2</sup>]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [F/cm<sup>2</sup>]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega\text{cm}^2$ ]

$W$ - Warburgova impedancija prouzročena difuzijom [ $\Omega\text{cm}^2$ ].

$n$  – svojstva kapacitivnog sloja

Iz dobivenih rezultata moguće je zaključiti kako ima manjih promjena kod otpora premaza, kapaciteta premaza i Warburgove impedancije. Dogodile su se promjene, za jedan red veličine, kapaciteta dvosloja, te prilikom mjerenja nakon 240 sati povećala se količina elektrolita u dodiru s osnovnim metalom što pojašnjava mjehuranje površine.

### Ukupni rezultati otpora premaza nako 240 sati ispitivanja u vlažnoj komori

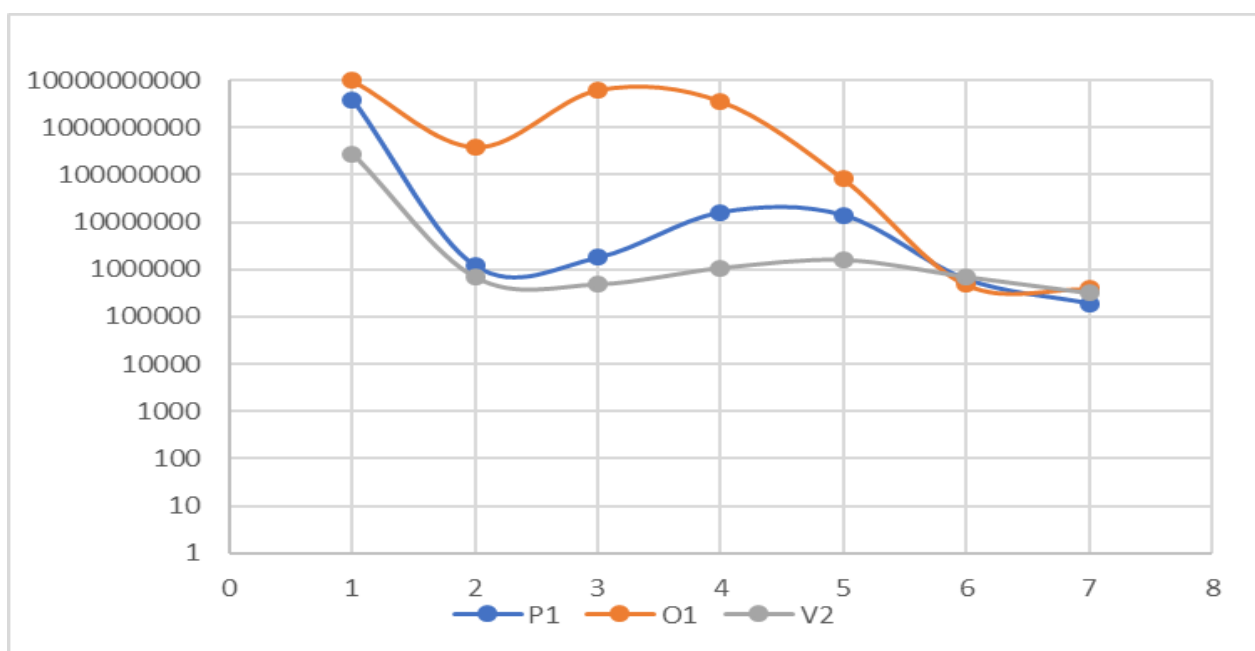
Kako bi se vidjelo kretanje otpora premaza tijekom 240 sati izlaganja uvjetima vlažne komore, u tablici 40. su dani rezultati mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za navedene ekvivalentne električne krugove.

**Tablica 40. Otpor premaza tijekom 240 sati izlaganja uvjetima vlažne komore**

| Vrijeme ispitivanja<br>premaza | P1   | O1    | V2    | MJERNA<br>JEDINICA |
|--------------------------------|------|-------|-------|--------------------|
| 0 h                            | 3900 | 9880  | 278   | $M\Omega/cm^2$     |
| 24 h                           | 1,18 | 390   | 0,69  | $M\Omega/cm^2$     |
| 48 h                           | 1,77 | 6250  | 0,49  | $M\Omega/cm^2$     |
| 96 h                           | 16   | 3600  | 1,08  | $M\Omega/cm^2$     |
| 168 h                          | 14   | 82    | 1,6   | $M\Omega/cm^2$     |
| 216 h                          | 0,62 | 0,478 | 0,703 | $M\Omega/cm^2$     |
| 240 h                          | 0,19 | 0,387 | 0,321 | $M\Omega/cm^2$     |

Rezultati mjerenja otpora premaza također su prikazani i grafom na slici 61. Iz dijagrama se vidi kako premaz na bazi otapala ima najviši početni otpor premaza, ali za vrijeme 240 sati izlaganja otpori svih ispitanih premaza su se umalo izjednačili.





**Slika 61. Otpor premaza tijekom 240 sati izlaganja uvjetima vlažne komore**

Iz dijagrama se može zaključiti kako sva ti premaza pokazuju jednaku otpornost prema uvjetima vlažne komore nakon 240 sati izlaganja. Otpori premaza su se izjednačili već 216 sati izlaganja, a sljedećih 24 sata ostali na jednakom redu veličine. Kod vodorazrjedivog sustava premaza utvrđen je najbrži pad otpora, nakon čega zadržava istu vrijednost otpora do kraja ispitivanja.

#### 6.8.4. Rezultati ispitivanja premaza za slanu komoru

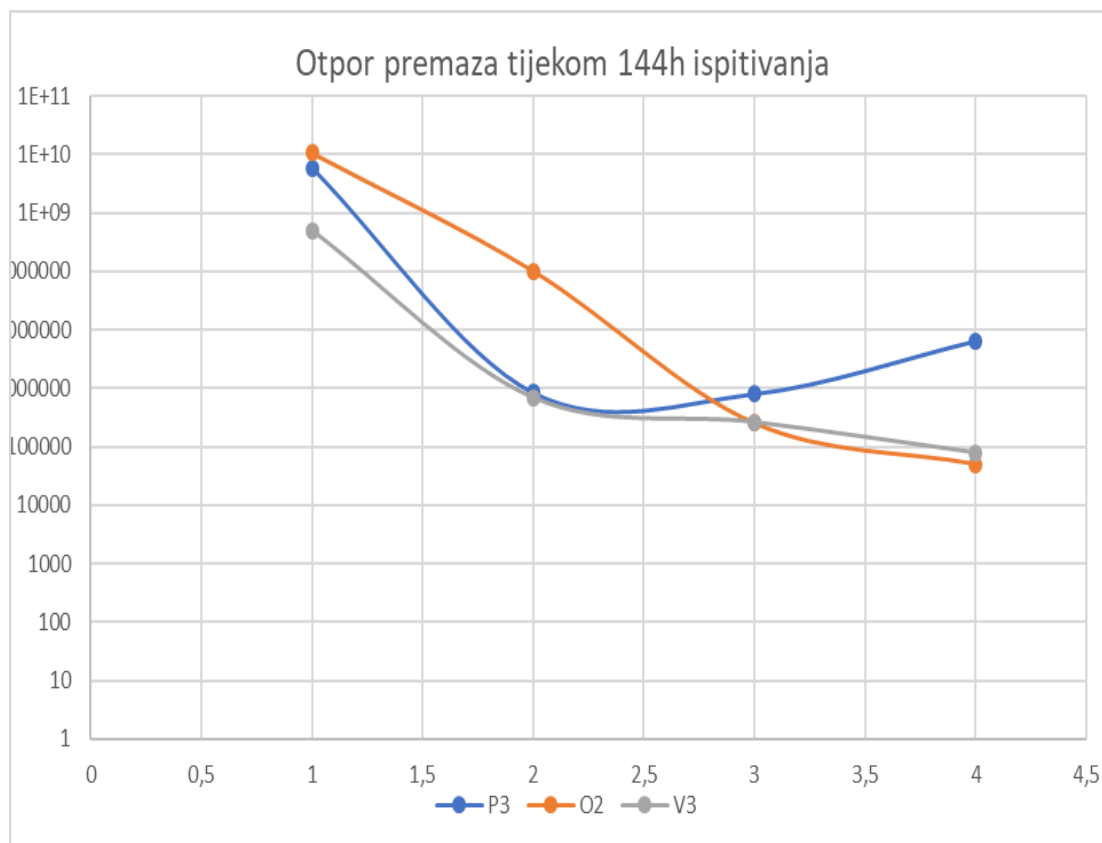
Uzorci P3, O2 i V3 podvrgnuti su ispitivanju elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u 5 % - tnoj otopini NaCl. Uzorci se izlažu uvjetima slane komore u trajanju od 240 sati, pri čemu je napravljeno nekoliko EIS mjerenja.

Za mjerenja na 0, 24, 72, 144 sata premaz se ponašao kao osnovni ekvivalentni električni strujni krug, a rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 41.

**Tablica 41. Otpor premaza tijekom 144 sata ispitivanja**

| Vrijeme ispitivanja [h] | P3                        | O2                        | V3                        |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0h                      | 5800 MΩ/cm <sup>2</sup>   | 10800 MΩ/cm <sup>2</sup>  | 500 MΩ/cm <sup>2</sup>    |
| 24h                     | 0,841 MΩ/cm <sup>2</sup>  | 102,4 MΩ/cm <sup>2</sup>  | 0,69 MΩ/cm <sup>2</sup>   |
| 72h                     | 0,8034 MΩ/cm <sup>2</sup> | 0,254 MΩ/cm <sup>2</sup>  | 0,2627 MΩ/cm <sup>2</sup> |
| 144h                    | 6,4 MΩ/cm <sup>2</sup>    | 0,0506 MΩ/cm <sup>2</sup> | 0,079 MΩ/cm <sup>2</sup>  |

Radi lakše interpretacije rezultata, rezultati su prikazani dijagramom na slici 62.

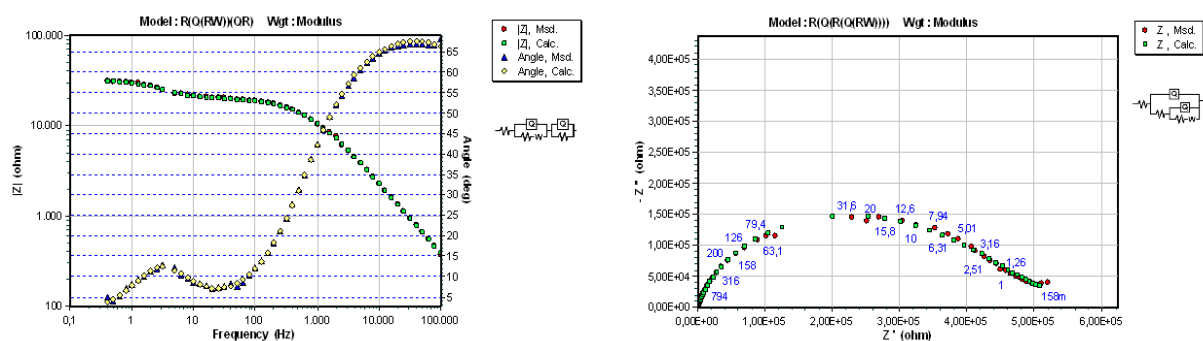


**Slika 62. Otpor premaza tijekom 144 sati ispitivanja u uvjetima slane komore**

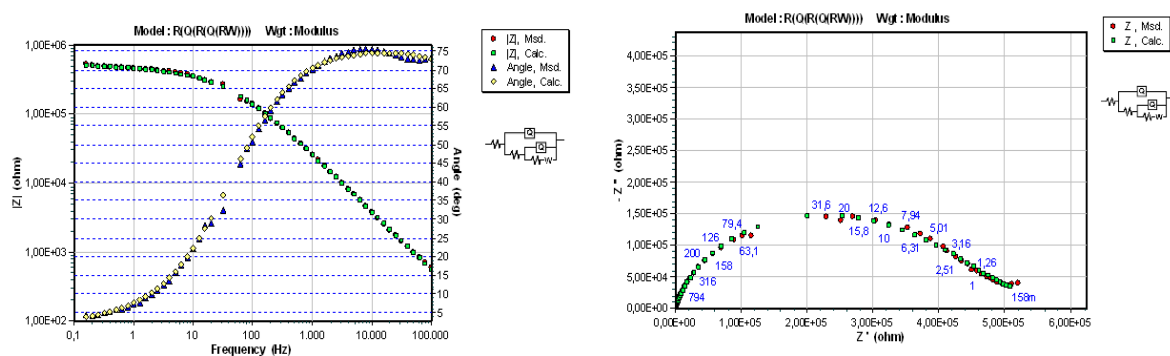
Pošto se sustav premaza ponaša kao osnovni ekvivalentni električni strujni krug jasno je kako nije došlo do probijanja elektrolita do osnovnog metala. Sustav premaz/elektrolit je jednak kroz 144 sati ispitivanja pri čemu debeloslojni sustav premaza P3 pokazuje veći otpor za red veličine, dok su se vodorazrjedivi sustav V3 i otapalni sustav O2 izjednačili.

## Ispitivanje sustava debeloslojnog poliuretana P3 nakon 192, 216 i 240 sati ispitivanja

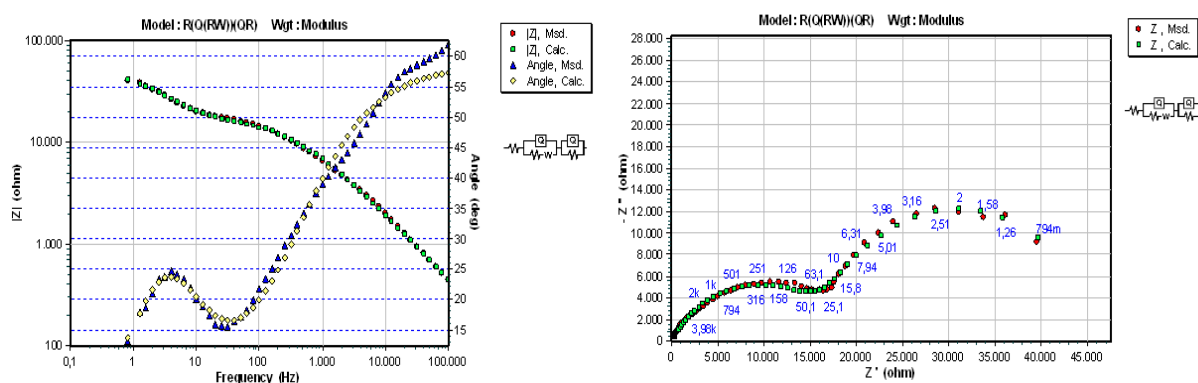
Na slikama 63., 64., i 65. prikazani su Bodeovi i Nyquistovi dijagrami za 192, 216 i 240 sati ispitivanja uzorka P3 u slanoj komori.



Slika 63. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za P3 nakon 192 sata ispitivanja



Slika 64. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za P3 nakon 216 sati ispitivanja



Slika 65. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za P3 nakon 240 sati ispitivanja

Iz dijagrama je vidljivo kako odabrani električni strujni krug odgovara P3 sustavu premaza. Radije jasnije predodžbe rezultata dana je tablica 42. u kojoj su napisane izmjerene vrijednosti. Crvena boja predstavlja 192 sata ispitivanja, bijela 216 sati, a plava 240 sati ispitivanja. Iz tablice 42. se može očitati kako se red ni jedne veličine nije mijenjao pri čemu je:

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $F/cm^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $F/cm^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega cm^2$ ]

$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega cm^2$ ]

$W$  – Warburgova impedancija prouzročena difuzijom [ $\Omega cm^2$ ].

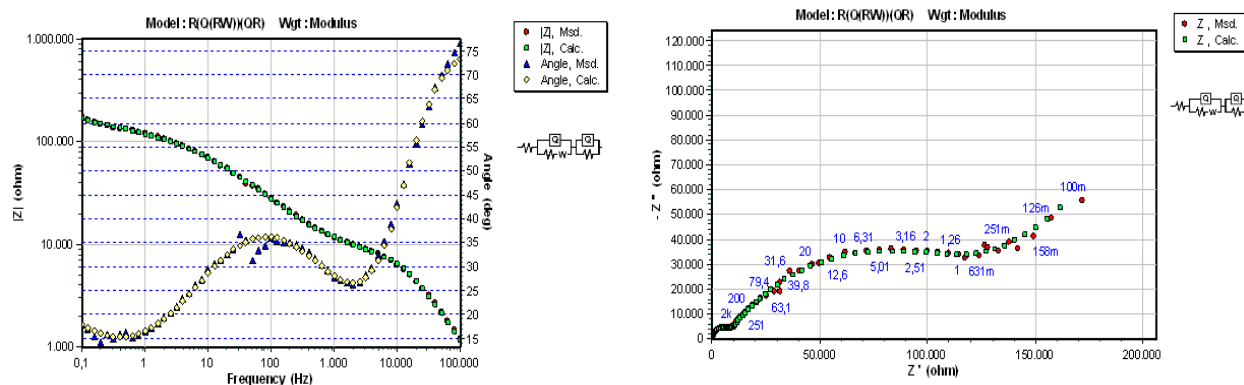
$n$  – svojstva kapacitivnog sloja

**Tablica 42. Rezultati ispitivanja sustava debeloslojnog poliuretana P3 nakon 192, 216 i 240 sati**

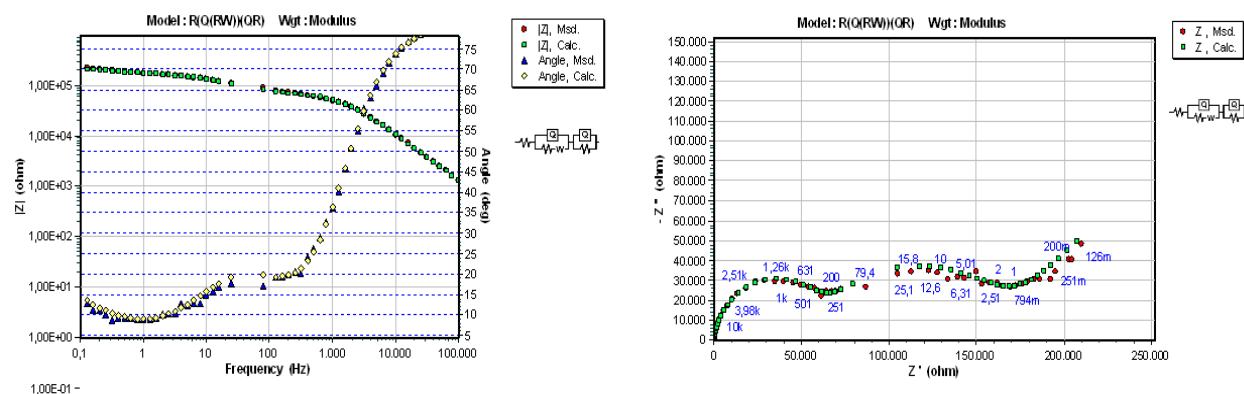
| $R_2$ [ $\Omega cm^2$ ] | $R_3$ [ $\Omega cm^2$ ] | $CPE_1$               |       | $CPE_2$               |       | $W$ [ $\Omega cm^2$ ] |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
|                         |                         | $Q_1$ [ $F/cm^2$ ]    | $n_1$ | $Q_2$ [ $F/cm^2$ ]    | $n_2$ |                       |
| 1,15x10 <sup>4</sup>    | 2,04x10 <sup>4</sup>    | 6,78x10 <sup>-6</sup> | 0,95  | 6,35x10 <sup>-8</sup> | 0,796 | 2,20x10 <sup>-5</sup> |
| 5,95x10 <sup>4</sup>    | 7,91x10 <sup>4</sup>    | 8,15x10 <sup>-7</sup> | 0,539 | 3,51x10 <sup>-8</sup> | 0,851 | 1,09x10 <sup>-5</sup> |
| 1,92x10 <sup>4</sup>    | 1,77x10 <sup>4</sup>    | 9,04x10 <sup>-6</sup> | 0,665 | 5,57x10 <sup>-8</sup> | 0,796 | 9,39x10 <sup>-4</sup> |

## Ispitivanje otapalnog sustava premaza O2 nakon 192, 216 i 240 sati ispitivanja

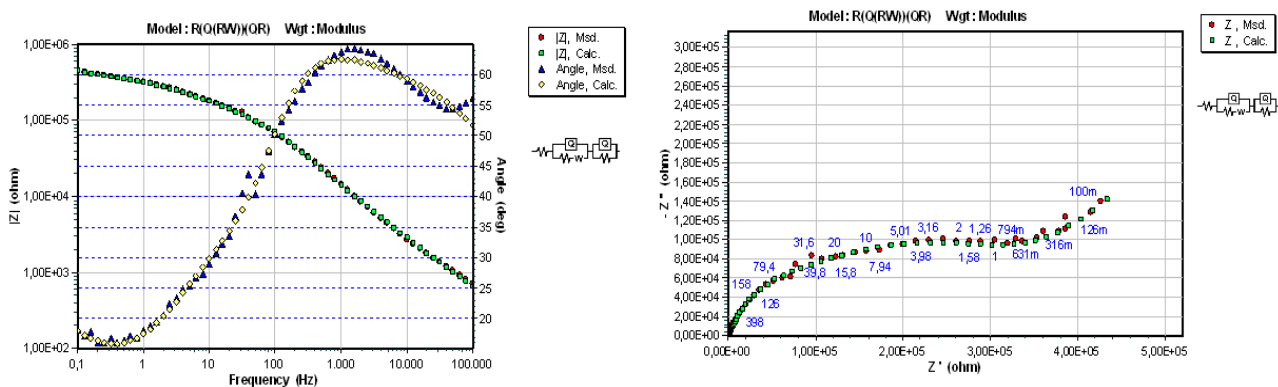
Na slikama 66., 67., 68. prikazani su Bodeovi i Nyquistovi dijagrami za 192, 216 i 240 sati ispitivanja uzorka O2 u slanoj komori.



Slika 66. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O2 nakon 192 sati ispitivanja



Slika 67. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O2 nakon 216 sati ispitivanja



Slika 68. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za O2 nakon 240 sati ispitivanja

Iz prikazanih dijagrama je vidljivo kako odabrani električni strujni krug odgovara O2 sustavu premaza. Radije jasnije predodžbe rezultata dana je tablica 43. u kojoj su napisane izmjerene vrijednosti. Crvena boja polja predstavlja 192 sata ispitivanja, bijela 216 sati, a plava 240 sati ispitivanja. Kapacitet dvosloja se povećao što znači da je više elektrolita u dodiru s osnovnim metalom. Ostalo se nije mijenjalo pa se može reći da je premaz zadržao svoja svojstva pri čemu je:

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $F/cm^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $F/cm^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega cm^2$ ]

$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega cm^2$ ]

W- Warburgova impedancija prouzročena difuzijom [ $\Omega cm^2$ ]

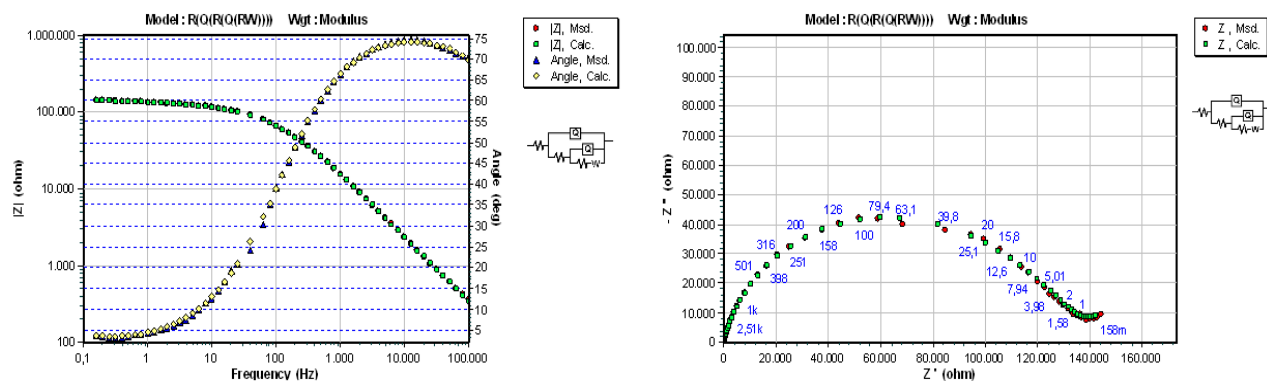
$n$  – svojstva kapacitivnog sloja

**Tablica 43. Rezultati ispitivanja uzorka O2 nakon 192, 216 i 240 sati**

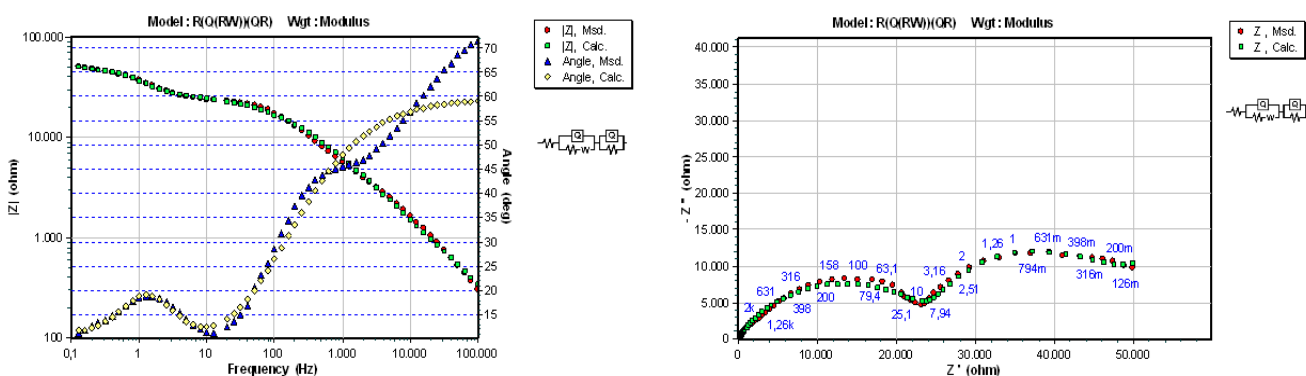
| $R_2$ [ $\Omega cm^2$ ] | $R_3$ [ $\Omega cm^2$ ] | $CPE_1$               |       | $CPE_2$               |       | W [ $\Omega cm^2$ ]    |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|------------------------|
|                         |                         | $Q_1$ [ $F/cm^2$ ]    | $n_1$ | $Q_2$ [ $F/cm^2$ ]    | $n_2$ |                        |
| 1,14x10 <sup>5</sup>    | 6,48 x10 <sup>3</sup>   | 8,80x10 <sup>-7</sup> | 0,6   | 2,26x10 <sup>-7</sup> | 0,98  | 1,93 x10 <sup>-5</sup> |
| 1,03x10 <sup>5</sup>    | 5,82x10 <sup>4</sup>    | 3,36x10 <sup>-7</sup> | 0,71  | 3,24x10 <sup>-7</sup> | 0,93  | 1,69x10 <sup>-5</sup>  |
| 2,77x10 <sup>5</sup>    | 4,85x10 <sup>4</sup>    | 4,16x10 <sup>-7</sup> | 0,63  | 4,85x10 <sup>-7</sup> | 0,96  | 7,24x10 <sup>-6</sup>  |

## Ispitivanje vodorazrjedivog sustava premaza V3 nakon 192, 216 i 240 sati ispitivanja

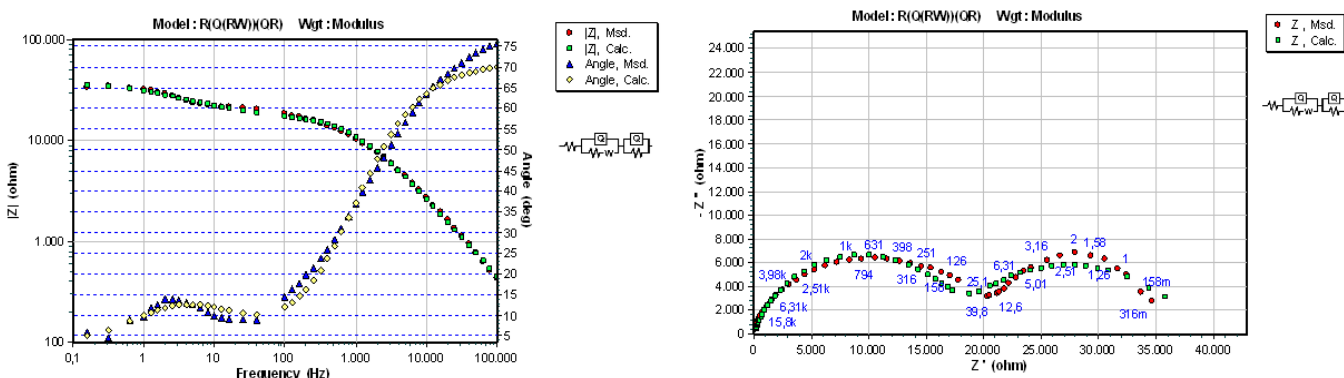
Na sljedećim slikama prikazani su Bodeovi i Nyquistovi dijagrami za 192, 216 i 240 sati ispitivanja u slanoj komori.



Slika 69. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V3 nakon 192 sati ispitivanja



Slika 70. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V3 nakon 216 sati ispitivanja



Slika 71. Bodeov (lijevo) i Nyquistov (desno) dijagram za V3 nakon 240 sati ispitivanja



Iz dijagrama je vidljivo kako odabrani električni strujni krug odgovara sustavu vodorazrjedivih premaza V3. U tablici 44. su dani rezultati ispitivanja. Kapacitet premaza se povećao za red veličine što predstavlja veću koncentraciju vode u premazu. Otpor premaza i ostale komponente su se neznatno mijenjale. Crvena boja predstavlja 192 sata ispitivanja, bijela 216 sati, a plava 240 sati ispitivanja pri čemu je:

$CPE_1$  – kapacitet premaza [ $F/cm^2$ ]

$CPE_2$  – kapacitet dvosloja [ $F/cm^2$ ]

$R_2$  – otpor premaza [ $\Omega cm^2$ ]

$R_3$  – otpor osnovnog metala [ $\Omega cm^2$ ]

$W$  – Warburgova impedancija prouzročena difuzijom [ $\Omega cm^2$ ]

$n$  – svojstva kapacitivnog sloja

**Tablica 44. Rezultati ispitivanja uzorka V3 nakon 192, 216 i 240 sati**

| $R_2$ [ $\Omega cm^2$ ] | $R_3$ [ $\Omega cm^2$ ] | $CPE_1$                |       | $CPE_2$               |       | $W$ [ $\Omega cm^2$ ] |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
|                         |                         | $Q_1$ [ $F/cm^2$ ]     | $n_1$ | $Q_2$ [ $F/cm^2$ ]    | $n_2$ |                       |
| $5,95 \times 10^4$      | $7,92 \times 10^4$      | $8,15 \times 10^{-7}$  | 0,539 | $3,51 \times 10^{-7}$ | 0,851 | $1,09 \times 10^{-4}$ |
| $2,60 \times 10^4$      | $1,97 \times 10^4$      | $8,15 \times 10^{-6}$  | 0,663 | $7,55 \times 10^{-6}$ | 1     | $1,17 \times 10^{-4}$ |
| $1,92 \times 10^4$      | $1,77 \times 10^4$      | $9,048 \times 10^{-6}$ | 0,665 | $5,57 \times 10^{-8}$ | 0,796 | $9,39 \times 10^{-4}$ |

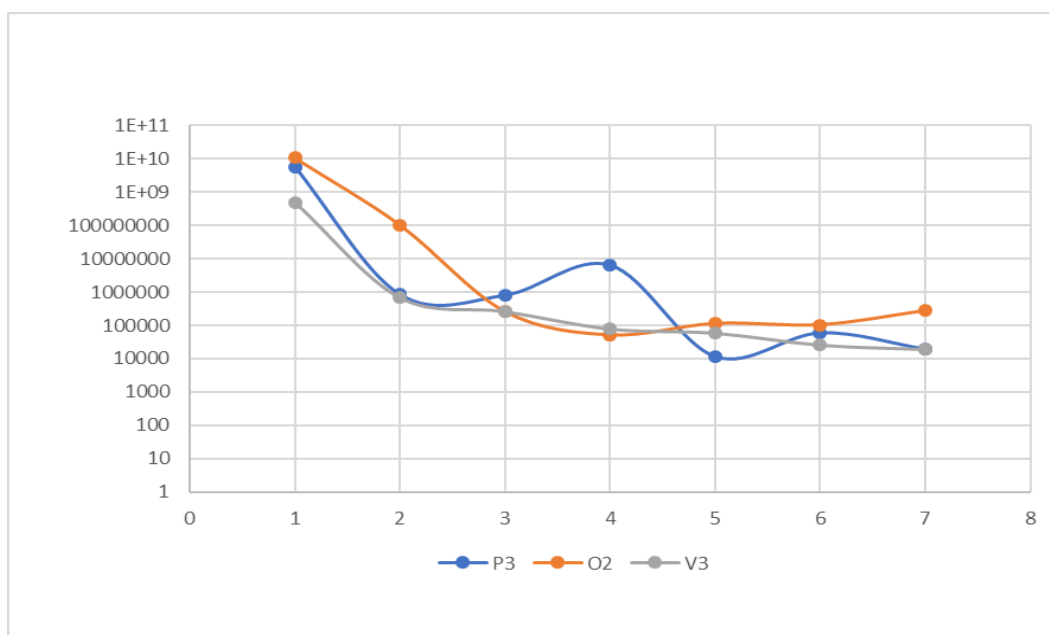
### Ukupni rezultati za ispitivanje uzorka izlaganih uvjetima slane komore

U tablici 45. su prikazani rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za sedam različitih mjerenja tijekom 240 sati ispitivanja u slanoj komori.

**Tablica 45. Otpor premaza tijekom 240 sati uvjeta slane komore**

|       | P3     | O2     | V3      | MJERA JEDINICA |
|-------|--------|--------|---------|----------------|
| 0 h   | 5800   | 10800  | 500     | $M\Omega/cm^2$ |
| 24 h  | 0,841  | 102,4  | 069     | $M\Omega/cm^2$ |
| 72 h  | 0,8034 | 0,254  | 0,2627  | $M\Omega/cm^2$ |
| 144 h | 6,4    | 0,0506 | 0,079   | $M\Omega/cm^2$ |
| 192 h | 0,0115 | 0,114  | 0,0595  | $M\Omega/cm^2$ |
| 216 h | 0,0595 | 0,103  | 0,02602 | $M\Omega/cm^2$ |
| 240 h | 0,0192 | 0,277  | 0,0192  | $M\Omega/cm^2$ |

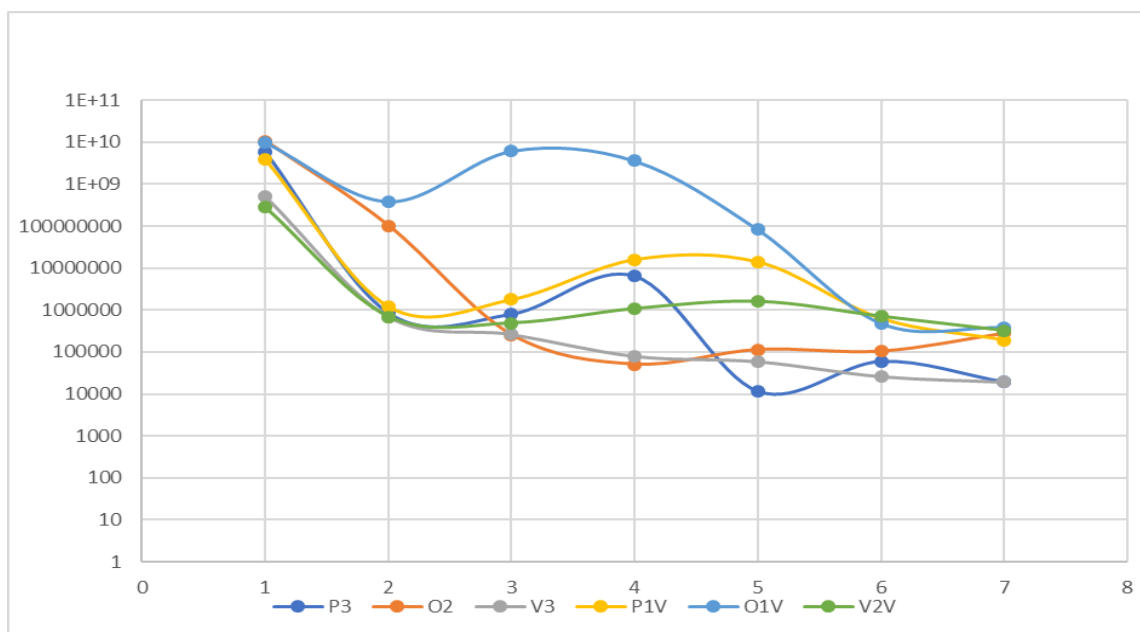
Za lakšu predodžbu rezultata, dijagramom su prikazani rezultati prikazani u tablici 46. Vidljivo je kako premaz na bazi otapala ima najveći otpor premaza dok otpor premaza V3 i P3 izjednačio (slika 72.)



**Slika 72. Otpor premaza tijekom 240 sati ispitivanja u slanoj komori**

### Usporedba rezultata otpora premaza nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori

Najbolji način za usporedbu rezultata slane i vlažne komore je dijagram prikazan na slici 73. P1V, O1V i V2V predstavljaju uzorke iz vlažne komore. P3, O2 i V3 predstavljaju uzorke iz slane komore.



**Slika 73. Otpor premaza za svih šest uzoraka ispitanih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom**

U tablici 46. je opisana usporedba uzoraka.

**Tablica 46. Usporedba EIS rezultata za slanu i vlažnu komoru**

| Uzorak                                         |     | Zapažanje                                                                                     |
|------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sustav debeloslojnog poliuretana               | P3  | Uzorak P je pokazao veći otpor premaza u uvjetima vlažne komore nego u uvjetima slane komore. |
|                                                | P1V |                                                                                               |
| Otapalni sustav premaza                        | O2  | Uzorak O je pokazao je jednaki otpor u uvjetima slane kao i uvjetima vlažne komore.           |
|                                                | O1V |                                                                                               |
| Visokoučinkoviti vodorazrjedivi sustav premaza | V3  | Uzorak V je pokazao veći otpor uvjetima vlažne komore nego uvjetima slane komore.             |
|                                                | V2V |                                                                                               |

## 6.9. Usporedba antikorozivne efikasnosti s rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Usporedba antikorozivne efikasnosti s rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije nakon ispitivanja u slanoj komori dana je u tablici 47.

**Tablica 47. Usporedba antikorozivne efikasnosti s EIS rezultatima**

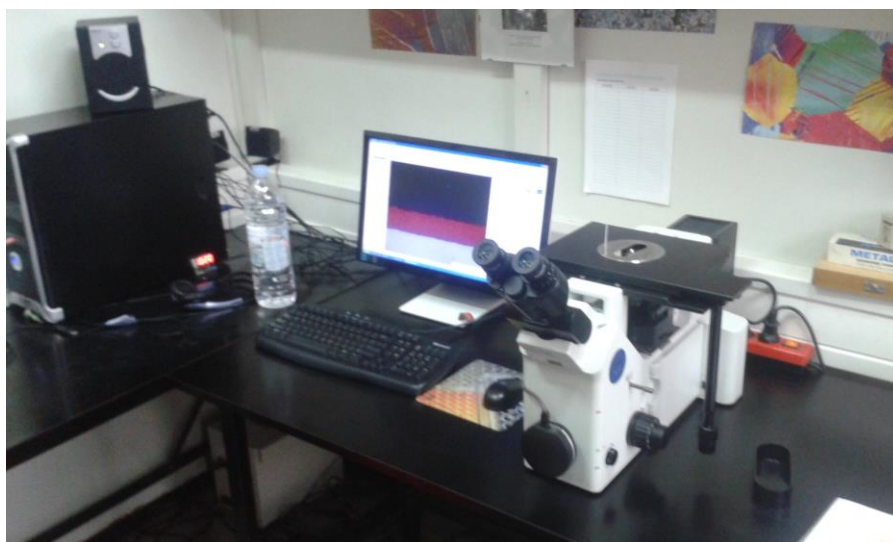
| Uzorak                  | Antikorozivna efikasnost                                                                                       | EIS rezultati                                           | Zapažanje                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Debeloslojni poliuretan | Otpornost koroziji površine – 10/10<br>Otpornost mjehuranju – 10/10<br>Indeks korozivnosti – 10/10<br>$A_e=6$  | $R_p = 1,92 \times 10^4$<br>$CPE = 5,57 \times 10^{-8}$ | Evidentno je kako postoji povezanost između EIS rezultata i antikorozivne efikasnosti. Otpor premaza je u ovom slučaju dovoljno visok pa svi                                               |
| Otapalni                | Otpornost koroziji površine – 10/10<br>Otpornost mjehuranju – 10/10<br>Indeks korozivnosti – 8/10<br>$A_e=5,6$ | $R_p = 2,77 \times 10^5$<br>$CPE = 4,85 \times 10^{-8}$ | uzorci imaju odličnu otpornost koroziji površine. Rezultat kapaciteta dvosloja govori o elektrolitu koji je u dodiru s osnovnim metalom, a to uzrokuje                                     |
| Vodorazrjedivi          | Otpornost koroziji površine – 10/10<br>Otpornost mjehuranju – 10/10<br>Indeks korozivnosti – 6/10<br>$A_e=5,2$ | $R_p = 1,92 \times 10^4$<br>$CPE = 7,55 \times 10^{-6}$ | koroziju. Prema navedenim ocjenama moguće je zaključiti kako će kod vodorazrjedivog premaza doći do veće korozije osnovnog metala, što rezultati ocjene antikorozivne efikasnosti ukazuju. |

#### 6.10. Određivanje poroznosti premaza metalografskom metodom

Ispitivanje poroznosti premaza provedeno je u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Ispitivanje je provedeno na način da se od svakog uzorka izreže pločica (slika 74.) nakon čega se zalije polimernom masom radi lakšeg rukovanja prilikom analize na mikroskopu (slika 75.) Ispitivanje je provedeno uređajem Olympus GX51 prikazanom na slici 76.



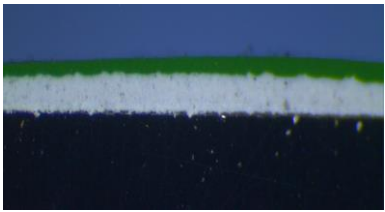
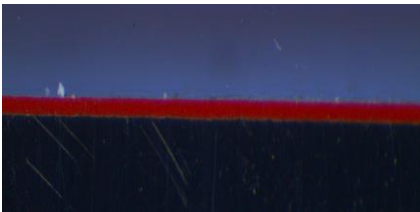
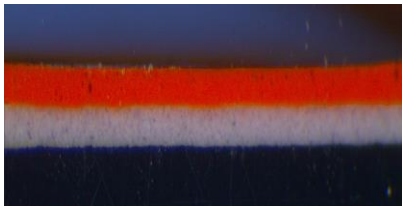
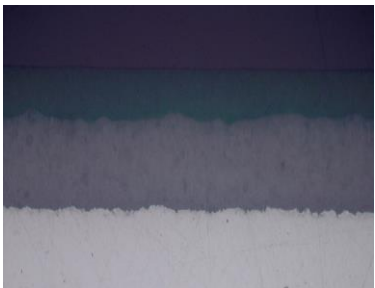


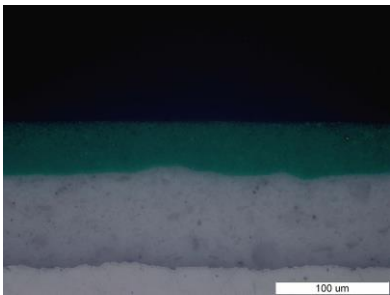
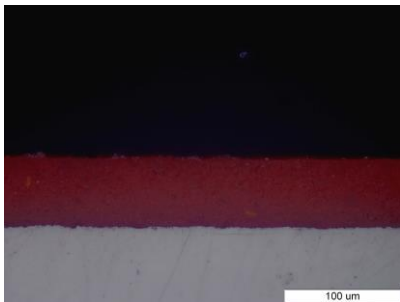
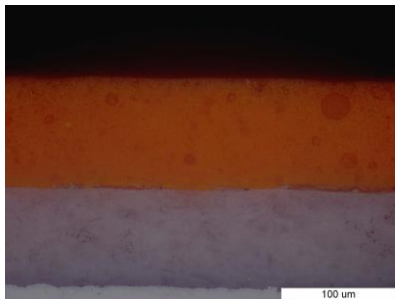
Slika 74. Uzorak pripremljen za ispitivanje



Slika 75. Analiza poroznosti premaza na mikroskopu Olympus GX51

Stanje površina prikazano je u tablici 48. Analiza je provedena pri povećanju od 20, 200 i 500 puta.

**Tablica 48. Stanje površina pri različitim povećanjima**

| 20X                                                                                 |                                                                                     |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |   |    |
| Visokoučinkoviti<br>vodorazrjedivi sustav premaza                                   | Sustav debeloslojnog poliuretana                                                    | Otapalni sustav premaza                                                               |
| 200X                                                                                |                                                                                     |                                                                                       |
|   |   |   |
| Visokoučinkoviti<br>vodorazrjedivi sustav premaza                                   | Sustav debeloslojnog poliuretana                                                    | Otapalni sustav premaza                                                               |
| 500X                                                                                |                                                                                     |                                                                                       |
|  |  |  |
| Visokoučinkoviti<br>vodorazrjedivi sustav premaza                                   | Sustav debeloslojnog poliuretana                                                    | Otapalni sustav premaza                                                               |

Ovom analizom zaključuje se kako su sva tri premaza kompaktna i nemaju nikakve pore kroz koje bi mogli propuštati elektrolit.

### 6.11. Analiza rezultata eksperimentalnog rada

**Ispitivanjem sjaja premaza** zaključuje se kako otapalni i vodorazrjedivi premaz imaju površine visokog sjaja dok je površina debeloslojnog PUR premaza sjajna.

**Ispitivanjem tvrdoće premaza** utvrđeno je da najveću tvrdoću ima debeloslojni PUR nakon čega slijede otapalni pa vodorazrjedivi premaz.

**Ispitivanje otpornosti premaza na udar** utvrđeno je kako najveću otpornost ima vodorazrjedivi premaz nakon čega slijedi debeloslojni PUR pa otapalni premaz.

**Ispitivanje prionjivosti premaza** pokazuje kako debeloslojni PUR ima odličnu prionjivost za sva tri uvjeta ispitivanja u odnosu na otapalni i vodorazrjedivi premaz pri čemu vodorazrjedivi premaz nema dobru prionjivost nakon ispitivanja u vlažnoj komori, a otapalni i u vlažnoj i u slanoj komori.

**Ocjenom antikorozivne efikasnosti** zaključuje se kako debeloslojni PUR ima najveću otpornost u uvjetima slane komore pri čemu otapalni premaz pokazuje veću otpornost od vodorazrjedivog.

**EIS ispitivanje za uzorke u vlažnoj komori** pokazuje kako sva tri premaza imaju jednak otpor premaza u vodovodnoj vodi što ukazuje na jednak otpor koroziji. Kod vodorazrjedivog premaza izmjerena je najviša vrijednost kapaciteta dvosloja što direktno ukazuje na pojavu mjehuranja površine i delaminacije.

**EIS ispitivanje za uzorke u slanoj komori** pokazuje kako premaz na bazi otapala ima najveći otpor u 5 % - tnoj otopini NaCl. Vodorazrjedivi premaz i debeloslojni PUR pokazali su jednaki otpor uvjetima slane komore. Kod vodorazrjedivog premaza izmjerena je najviša vrijednost kapaciteta dvosloja što ukazuje na povećanu koroziju površine osnovnog metala.

**Usporedbom rezultata antikorozivne efikasnosti i elektrokemijske impedancijske spektroskopije** dokazano je kako postoji povezanost između rezultata navedenih ispitivanja. Gledajući ukupnu ocjenu i vrijednosti elemenata odabranih električnih strujnih krugova debeloslojni PUR i otapalni sustav pokazuju bolju otpornost koroziji u usporedbi s vodorazrjedivim premazom.

## 7. ZAKLJUČAK

Vodorazrjedivi premazi svoju primjenu još uvijek najviše nalaze u arhitektonskoj industriji koja ne spada u visokokorozivne sredine.

Nedostaci visokoučinkovitog vodorazrjedivog premaza, za razliku od sustava debeloslojnog poliuretana i otapalnog sustava, su pojava mjehuranja i značajniji stupanj korozije kod ureza. Vodorazrjedivi premaz pokazuje manji otpor koroziji u slanoj komori, a jednak u vlažnoj komori za jednake uvjete ispitivanja, pri čemu ima bolju otpornost na udar i bolju prionjivost premaza za razliku od otapalnog sustava premaza.

Utvrđena pojava mjehuranja vodorazrjedivog premaza direktno je povezana s povećanim kapacitetom dvosloja, ispitanog elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom koji ukazuje na veću koncentraciju elektrolita ispod površine premaza što u konačnici rezultira pojavom korozijom ispod površine premaza. Ta svojstva direktno utječu i na antikorozivnu efikasnost gdje se vodorazrjedivi premaz pokazao kao najlošije rješenje pri jednakim uvjetima ispitivanja.

Uzimajući u obzir fizikalna i elektrokemijska svojstva debeloslojni poliuretana i otapalni sustav premaza su ispitivanjem pokazali bolja svojstva za visokokorozivne uvjete od visokoučinkovitog vodorazrjedivog premaza. Iako je visokoučinkoviti vodorazrjedivi premaz pokazao nešto lošiju otpornost u istim uvjetima njegova svojstva su zadovoljavajuća za kraće vrijeme izlaganja.



## LITERATURA

- [1] [https://bib.irb.hr/datoteka/749414.Mehanizmi\\_zatite\\_od\\_korozije\\_-\\_skripta\\_2015.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/749414.Mehanizmi_zatite_od_korozije_-_skripta_2015.pdf)  
(pristupio 29.03.2017)
- [2] <http://jclicht.com/water-based-vs-solvent-based-paints/> (pristupio 29.03.2017.)
- [3] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_06\\_69\\_1366.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_69_1366.html) (pristupio 29.03.2017)
- [4] [http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:http://brod.sfsb.hr/~saracic/Diplomski/Nova%2520mapa/Boje.ppt&gws\\_rd=cr&ei=LWziWJ\\_YIqSZgAaXzp6ICg](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:http://brod.sfsb.hr/~saracic/Diplomski/Nova%2520mapa/Boje.ppt&gws_rd=cr&ei=LWziWJ_YIqSZgAaXzp6ICg)  
(pristupio 3.4.2017.)
- [5] [http://www.titansisak.hr/pdf/Primjena\\_prevlaka\\_u\\_industriji.pdf](http://www.titansisak.hr/pdf/Primjena_prevlaka_u_industriji.pdf) (pristupio 3.4.2017)
- [6] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [7] <https://www.epoxyflooringandconcretetestain.com/epoxy-coating-uses.html> (pristupio 05.04.2014)
- [8] <http://www.marketresearchstore.com/news/global-epoxy-resins-market-set-for-rapid-growth-100> (pristupio 05.04.2017.)
- [9] Arthur A. Tracton, Coatings Materials And Surface Coatings, Taylor & Francis Group, CRC Press, 2006.
- [10] Stoye D., Freitag W., Paints, Coatings and Solvents, Second, Completely Revised Edition, WILEY-VCH, 1998.
- [11] [http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/a\\_MC1CD1F5AB7BB1738E040EBCD2B6B01F1/Products\\_MC1CD1F5AB8081738E040EBCD2B6B01F1/Adhesives\\_former\\_MC1CD1F5B06E31738E040EBCD2B6B01F1/Technical%20presentati\\_MC1CD1F5B098A1738E040EBCD2B6B01F1/files/ecc\\_8-marc\\_broekaert\\_-\\_huntsman\\_polyurethanes.pdf](http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/a_MC1CD1F5AB7BB1738E040EBCD2B6B01F1/Products_MC1CD1F5AB8081738E040EBCD2B6B01F1/Adhesives_former_MC1CD1F5B06E31738E040EBCD2B6B01F1/Technical%20presentati_MC1CD1F5B098A1738E040EBCD2B6B01F1/files/ecc_8-marc_broekaert_-_huntsman_polyurethanes.pdf) (pristupio 6.4.2017.)
- [12] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2011.
- [13] Esih I., Osnove površinske zaštite, Zagreb, 2003.
- [14] Rački N., Boje i lakovi, Chromos, Zagreb, 2004.
- [15] Odabir odgovarajućeg sustava premaza, Smjernice za zaštitu u skladu sa ISO 12944, HEMPEL
- [16] Priručnik za bojenje, HEMPEL, 2016.

- [17] <http://www.international-pc.com/markets/infrastructure/Documents/iso-12944.pdf> (pristupio 25.4.2017.)
- [18] [http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2013/12/ZM\\_52\\_3\\_201.pdf](http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2013/12/ZM_52_3_201.pdf) (pristupio 26.04.2017.)
- [19] <http://infohouse.p2ric.org/ref/01/00777/alternat.htm>
- [20] <http://paintingprotimes.com/files/2016/08/coatings-trends.jpg> (pristupio 26.04.2017.)
- [21] Mahendra K. Sharma, Surface Phenomena and Latexes in Waterborne Coatings and Printing Technology, Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee, 1995.
- [22] Tundo P., Riva L., Mangano R., High Performance and Very Low Impact CO-SOLVENTS FOR WATER BASED COATINGS, University Ca' Foscari, Department of Environmental Sciences, Venice, Italy
- [23] Stojanović I., Alar V., Juraga I., Analiza zaštitnih svojstava premaza na vodenoj bazi na metalnim podlogama, FSB, Zagreb, 2012.
- [24] Juraga I., Stojanović I., Alar V., Šimunović V., Mikić M., Mogućnosti primjene vodorazrjedivih premaza u brodogradnji, Pula, 2008.
- [25] Alar V., Toplinska obrada i površinska zaštita, dio površinska zaštita, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013
- [26] [http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/508\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/activities/pdf/508_en.pdf) (pristup 02.05.2017.)
- [27] <https://www.motoman.com/robotic-painting> (pristupio 02.05.2017.)
- [28] <http://www.transparencymarketresearch.com/waterbased-coatings-market.html> (pristupio 02.05.2017.)
- [29] Williams Sherwin, Protective & Marine Coatings, Water based catalyzed epoxy, 2015.
- [30] <http://protective.sherwin-williams.com/detail.jsp?A=sku-38113%3Aproduct-11290> (pristup 03.05.2017.)
- [31] [http://en.rainbowpaint.com.tw/wp-content/uploads/2015/06/e\\_product1495824296.pdf](http://en.rainbowpaint.com.tw/wp-content/uploads/2015/06/e_product1495824296.pdf) (pristup 03.05.2017.)
- [32] <http://www.continentalprod.com/industrial-products/waterborne/> (pristup 03.05.2017.)
- [33] <https://protective.sherwin-williams.com/detail.jsp?A=sku-25986%3Aproduct-6783> (pristup 03.05.2017.)
- [34] <http://www.ppghighperformancecoatings.com/Coating-Basics/Technology/Waterborne-Acrylics.aspx> (pristup 03.05.2017.)
- [35] <https://www.paintdocs.com/docs/webPDF.jsp?SITEID=KRI&doctype=PDS&prodno=075577024179> (pristup 03.05.2017.)

- [36] <https://www.google.hr/search?q=Acrylic-Epoxy+Hybrids&ei=TgQKWfT1A9DbwALxhpKwCw&start=10&sa=N&biw=1024&bih=506> (pristupio 03.05.2017.)
- [37] <http://www.duluxprotectivecoatings.com.au/technotespdf/3.8.1%20Inorganic%20Zinc%20Silicates.pdf> (pristupio 04.05.2017.)
- [38] Aamodt M. High performance water – borne coatings for heavy duty corrosion protection, NACE Offshore Coating Technology Symposium, 2004
- [39] <http://relypaints.com/inorganic-zinc-silicate.html#> (pristupio 08.06.2017.)
- [40] Jukić A., Gorivni Članci, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju, FKIT, 2008/9
- [41] <https://www.gamry.com/assets/Uploads/Basics-of-Electrochemical-Impedance-Spectroscopy.pdf> (pristupio 10.11. 2017)
- [42] <http://vlci.biz/corrosion-testing-via-electrochemical-impedance-eis/> (pristupio 10.11. 2017)
- [43] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy> (pristupio 10.11. 2017)
- [44] <http://www.international-pc.com/products/linings/documents/rapid-immersion-service-devoe-tech-paper.pdf> (pristupio 08.06.2017.)
- [45] [http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_COR04.pdf](http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_COR04.pdf) (pristupio 11.11. 2017)
- [46] <http://www.lorentzcenter.nl/lc/web/2008/317/presentations/Boukamp.pdf> (pristupio 11.11. 2017)
- [47] <http://pubs.rsc.org/is/content/getauthorversionpdf/C5RA24823J> (pristupio 11.11. 2017)
- [48] Tongyan Pan, Development of an Intelligent Coating System for Corrosion Protection of Structural Steels, Illinois Institute of technology
- [49] U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation Research and Development Office, Coating Evaluation by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), December 2015.
- [50] [http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/appearance/en/Intro\\_Gloss.pdf](http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/appearance/en/Intro_Gloss.pdf)
- [51] EN ISO 6272 – 1, Paints and varnishes – Rapid-deformation (impact resistance) tests – Part 1 : Falling – weight test, large – area indenter, Europe standard
- [52] ISO 2409, Paints and varnishes – Cross- cut test, International standard

- 
- [53] ISO 12944 – 6, Corrosion protection of steel structures by protective paint systems, Scratch line for ISO 7253 test, Anenex A
- [54] ASTM D1654 – 05, Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, ASTM International
- [55] ASTM D 610 – 01, Standard test method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces, ASTM International
- [56] ASTM D714 – 87, Standard test method for evaluating degree of blistering of paints, ASTM International
- [57] Vesely D., Kalendova A., Kalenda P., A study of diatomite and calcined kaoline properties in anticorrosion protective coatings, Science Direct, 2010.

## **PRILOZI**

### **I. CD-R disc**